

Untersuchungen zur Adsorptionsdynamik von Tetrahydrofuran, Trimethylamin und Cyclooctin auf Silizium-(001)



Dissertation

zur

**Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**dem Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg**

vorgelegt von

M.Sc.

Marcus Americanus Lipponer

aus

Burlington, VT

Marburg/Lahn, Dezember 2014

Eingereicht am:	19.12.14
Als Dissertation angenommen am:	29.01.15
Tag der mündliche Prüfung:	06.02.15
Erstgutachter:	Prof. Dr. Ulrich Höfer
Zweitgutachter:	Dr. habil. Wolfgang Stolz
Hochschulkennziffer:	1180

LIPPONER, Marcus:
Untersuchungen zur Adsorptionsdynamik von
Tetrahydrofuran, Trimethylamin und Cyclooctin auf Silizium-(001)
Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2014

Textsatz durch den Autor mit L^AT_EX

FÜR SUSANNE

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1 Die Silizium-(001)-Oberfläche	5
2.2 Reaktion organischer Moleküle auf Halbleiteroberflächen	7
2.2.1 Dative Bindung und Dissoziation	7
2.2.2 Pericyclische Addition	10
2.3 Untersuchte Adsorbate	12
2.3.1 Tetrahydrofuran	12
2.3.2 Trimethylamin	14
2.3.3 Cyclooctin	16
2.4 Molekularstrahl	18
2.5 Optische Frequenzverdopplung (SHG)	22
3. Experimentelles	27
3.1 Vakuumsystem	27
3.2 Molekularstrahlerzeugung- und charakterisierung	28
3.2.1 Molekularstrahlerzeugung	28
3.2.2 Molekularstrahlcharakterisierung	32
3.3 King-and-Wells-Methode	35
3.3.1 Prinzip der King-and-Wells-Methode	36
3.3.2 Technische Realisierung der King-and-Wells-Methode	37
3.4 Optischer Aufbau	40
3.5 Probenpräparation	42
4. Adsorptionsdynamik von Tetrahydrofuran auf Si(001)	45
4.1 Experimentelle Ergebnisse	45
4.1.1 Probentemperaturabhängigkeit	46
4.1.2 Strahlenergieabhängigkeit	49
4.1.3 Bedeckungsabhängigkeit	50
4.2 Diskussion	51
4.2.1 Probentemperaturabhängigkeit	51
4.2.2 Strahlenergieabhängigkeit	54

4.2.3	Bedeckungsabhängigkeit	56
5.	Adsorptionsdynamik von Trimethylamin auf Si(001)	59
5.1	Experimentelle Ergebnisse	59
5.1.1	Probentemperaturabhängigkeit	60
5.1.2	Strahlenergieabhängigkeit	62
5.1.3	Bedeckungsabhängigkeit	63
5.2	Diskussion	67
5.2.1	Probentemperaturabhängigkeit - Einfluss der Desorption . . .	67
5.2.2	Strahlenergieabhängigkeit	70
5.2.3	Bedeckungsabhängigkeit	72
6.	Adsorptionsdynamik von Cyclooctin auf Si(001)	77
6.1	Experimentelle Ergebnisse	77
6.1.1	SHG Messungen	78
6.1.2	Auger-Elektronen-Spektroskopie	79
6.2	Diskussion	81
7.	Zusammenfassung	85
8.	Summary	87
	Literaturverzeichnis	89
	Abbildungsverzeichnis	102
	Liste der Publikationen	103
	Wissenschaftlicher Werdegang	105
	Danksagung	107

Die Abbildungen sind in der gesamten Arbeit in englischer Sprache beschriftet. Als Dezimaltrennzeichen wurde in Anlehnung an die englischsprachige Fachliteratur durchgängig ein Punkt anstelle eines Kommas verwendet.

Kapitel 1

Einleitung

Um die Begrenzungen der herkömmlichen Halbleitertechnologien zu überwinden die sich durch die fortschreitende Miniaturisierung ergeben, besteht schon seit mehreren Jahren großes Interesse am Fortschritt im Bereich der molekularen Elektronik und deren Kombination mit Halbleiteroberflächen [1–6]. Der Einsatz von organischen Molekülen ist dabei aufgrund ihrer flexibel gestaltbaren Eigenschaften in den Vordergrund gerückt. Die Verknüpfung der vielfältigen Funktionalität organischer Moleküle mit wohldefinierten Halbleiteroberflächen schafft potentielle Anwendungen zum Beispiel im Bereich der Mikroelektronik, der biologischen und chemischen Sensorik, optoelektronischer Bauelemente oder Photovoltaik.

In diesem Zusammenhang ist insbesondere die Reaktion mit der Silizium-(001)-Oberfläche als technisch relevante Halbleiteroberfläche untersucht worden. Die Si(001)-Oberfläche zeichnet sich durch die Bildung von Reihen verkippter Dimere aus, die aufgrund ihres zwitterionischen Charakters eine hohe Reaktivität mit organischen Adsorbaten zeigen. Für die Herstellung von organisch-anorganischen Hybridsystemen ist die Kontrolle über die Adsorption der Moleküle beziehungsweise das Wachstum der organischen Molekülschichten auf den Halbleiteroberflächen notwendig. Deshalb ist eine genaue Kenntnis der Reaktionsmechanismen der beteiligten Moleküle und die Charakterisierung der Ankopplung an das Substrat von zentraler Bedeutung. In der Vergangenheit wurden eine Vielzahl theoretischer und experimenteller Untersuchungen zu diesen Reaktionsmechanismen und zur Struktur der Adsorptionskonfigurationen für eine Vielzahl organischer Moleküle mit Halbleiteroberflächen durchgeführt [1–6]. Experimentelle Ergebnisse zur Adsorptions*dynamik* stehen jedoch für nur ganz wenige Systeme zur Verfügung [7–9]. Ein Verständnis darüber ist aber wichtiger Bestandteil für eine vollständige Beschreibung und zur besseren Kontrolle der Herstellung von Organik/Halbleiteroberflächen-Systemen.

Insbesondere im Hinblick auf die Adsorption multifunktionaler Moleküle ist die Frage der chemoselektiven Ankopplung zu untersuchen. Diese könnte dann realisiert werden, wenn eine der funktionalen Gruppen eine signifikant höhere Reaktivität aufweist als die verbleibenden Gruppen, was sich bisher auf Grund der allgemein hohen Reaktivität der funktionalen Gruppen als große Herausforderung erwiesen hat [3, 5]. Organische Moleküle bilden meist nicht direkt eine kovalente Bindung mit der Halb-

leiteroberfläche aus, sondern werden zunächst in einem Zwischenzustand gebunden. Deshalb liegt der experimentelle Ansatz in unserer Arbeitsgruppe in der Kontrolle der Reaktivität über die Steuerung der energetischen Verhältnisse in diesem Zwischenzustand. Dabei spielt die quantitative Untersuchung des Adsorptionspfads, beziehungsweise der Potentialkurve eine entscheidende Rolle für weiteren Fortschritt auf diesem Gebiet.

Entsprechend soll im Rahmen dieser Arbeit anhand von drei prototypischen Adsorbaten eine experimentelle Charakterisierung der Adsorptionsdynamik und der zugrunde liegende Potentialkurve durchgeführt werden.

Am Beispiel Tetrahydrofuran, wird in Kapitel 4 die Adsorptionsdynamik eines organischen Lösungsmittels untersucht, das über einen dativ gebundenen Zwischenzustand adsorbiert und unter Etherspaltung auf der Si(001)-Oberfläche reagiert. Eine solche Reaktion stellt eine Ausnahme dar, da eine C-O-Spaltung zum Beispiel für Alkohole in der Literatur bisher als aktivierter Prozess beschrieben wird, der eine Barriere größer als der Desorptionsbarriere des Gesamtmoleküls aufweist. Die in Kapitel 4 vorgestellten experimentellen Ergebnisse zeigen, dass Tetrahydrofuran, trotz seines eigentlich inerten Verhaltens, eine große Reaktivität mit der Siliziumoberfläche aufweist. Eine Untersuchung der Energieabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten identifiziert die Adsorption von Tetrahydrofuran auf Si(001) als einen nicht-aktivierten Prozess. Über die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten wird der Zwischenzustands quantitativ beschrieben. Die Auswertung beschreibt, wie sich die Kinetik der Adsorbate im Zwischenzustand auf den Haftkoeffizienten und dessen Entwicklung bei steigender Bedeckung auswirkt.

Die Untersuchungen der Adsorptionsdynamik von Trimethylamin auf Si(001) werden in Kapitel 5 vorgestellt. Trimethylamin bildet, wie Tetrahydrofuran, eine dative Bindung mit der Siliziumoberfläche aus, reagiert jedoch bei kleinen Bedeckungen nicht weiter. Die Adsorptions/Desorptionskinetik dieses dativ gebundenen Zustands kann mittels der gemessenen Temperaturabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten quantitativ charakterisiert werden. Interessanterweise tritt bei höheren Bedeckungen ein weiterer Reaktionspfad zum Vorschein, der anhand einer Gegenüberstellung von King-and-Wells-Messungen und der simultan gemessenen zeitlichen Entwicklung des an der Oberfläche erzeugten frequenzverdoppelten Lichts diskutiert wird. Da die Energieabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten keine Hinweise auf einen aktivierten Adsorptionspfad gibt, wird dieser weitere Adsorptionskanal auf den Einfluss der Vorbedeckung zurückgeführt.

Cyclooctin ist, als drittes untersuchtes Molekül, ein zyklisches Alkin, das sich auf Grund der Ringspannung des Moleküls durch eine im Allgemeinen hohe Reaktivität auszeichnet [10]. Aus den in Kapitel 6 vorgestellten Experimenten geht hervor, dass Cyclooctin barriereelos und ohne Beteiligung eines Zwischenzustandes auf der Si(001)-Oberfläche adsorbiert. Damit stellt Cyclooctin eine Ausnahme unter den organischen Molekülen dar. Insbesondere könnte der direkte Reaktionspfad bei Verwendung von

Cyclooctin als Basis eines bifunktionellen Moleküls zu der gewünschten chemoselektiven Adsorption von Cyclooctin auf Si(001) führen.

Bevor die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt werden, wird in den Kapiteln 2 und 3 auf die physikalischen Grundlagen sowie auf den experimentellen Aufbau eingegangen. Die physikalischen Grundlagen behandeln dabei zunächst die Silizium-(001)-Oberfläche und die wichtigsten Reaktionstypen zwischen organischen Molekülen und Halbleiteroberflächen. Im Anschluss an die Vorstellung der Eigenschaften der untersuchten Adsorbate, werden die physikalischen Grundlagen der zum Einsatz kommenden Untersuchungsmethoden wie der Molekularstrahltechnik und der optischen Frequenzverdopplung behandelt. In Kapitel 3 wird der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau zur Molekularstrahlerzeugung und -charakterisierung vorgestellt. Im Anschluss wird die technische Umsetzung der Methode zur Bestimmung von Haftkoeffizienten wie das King-and-Wells-Verfahren und der optische Aufbau zur Erzeugung und Messung von frequenzverdoppeltem Licht von Oberflächen erläutert bevor, dann die Probenpräparation beschrieben wird. Die Vorstellung der Ergebnisse und Diskussionen zu Untersuchungen der Adsorptionsdynamik von Tetrahydrofuran, Trimethylamin und Cyclooctin auf Si(001) folgen dann in Kapitel 4,5 und 6.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der untersuchten Systeme und der verwendeten Untersuchungsmethoden vorgestellt. Zunächst wird die Si(001)-Oberfläche beschrieben. Dabei wird auf die Rekonstruktion und insbesondere auf die chemischen Eigenschaften der Dimere eingegangen. Im Anschluss werden die für diese Arbeit wichtigsten Reaktionsmechanismen des Si-Dimers mit organischen Molekülen erörtert. Danach werden die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle und die wichtigsten bekannten Eigenschaften im Bezug auf ihre Reaktion mit der Si(001)-Oberfläche erläutert. Anschließend werden die verwendeten Untersuchungsmethoden vorgestellt: Die Molekularstrahltechnik und die Untersuchung mittels optischer Frequenzverdopplung (engl.: *second harmonic generation*, SHG).

2.1 Die Silizium-(001)-Oberfläche

Silizium bildet im Volumenkristall, genau wie Germanium und Kohlenstoff, eine tetraedrische Diamantstruktur aus. Wird diese Struktur in der (001)-Ebene gespalten, ergeben sich pro Atom zwei gebrochene, kovalente Bindungen. Diese Situation ist thermodynamisch betrachtet sehr instabil, weshalb die entstandene Oberfläche eine Umordnung, beziehungsweise Rekonstruktion vollzieht. Appelbaum *et al.* konnten zeigen, dass mit einer Rekonstruktion unter Ausbildung von Dimeren, also der Bindung zwischen je zwei benachbarten Oberflächenatomen, die größte Energieminimierung der Oberfläche einhergeht [11–13]. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit vorhergegangenen experimentellen Strukturanalysen durch Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: *low energy electron diffraction*, LEED) [14]. Die Bildung von Dimeren und die damit verbundene (2×1) -Struktur konnte später auch durch Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie (STM, engl.: *scanning tunneling microscopy*) im Realraum bestätigt werden [15–17]. Die Bindung der Dimere besteht aus einer starken σ -Bindung und zudem aus einer schwachen π -artigen Bindung zwischen den beiden verbleibenden freien Valenzen (dangling bonds). Durch Verkipfung der Dimere kann die Energie weiter minimiert werden. Die Verkipfung hat einen Ladungstransfer von dem energetisch höher liegenden D_{down} -Atom in Richtung des energetisch tiefer liegenden D_{up} -Atoms zur Folge. Dies führt zu elektrophilen, respektive nukleophi-

len Eigenschaften der jeweiligen Dimeratome und ist Grund für den zwitterionischen Charakter der Dimereinheit [18] (siehe Abbildung 2.1) [19]. Die Verkippung der Dimere wurde in STM-Untersuchungen bei Raumtemperatur auf der Si(001)-Oberfläche entgegen der Erwartung zunächst nur an Stufenkanten und Oberflächendefekten beobachtet [16]. Dies konnte aber durch sehr schnelles hin- und herkippen (flipping) der Dimere erklärt werden, wodurch die Dimere in STM-Bildern als symmetrische (2×1)-Struktur erscheinen [20]. Das Dimer-flipping ist thermisch aktiviert und setzt bereits bei tiefen Temperaturen (120 K) ein [20], da beide verkippten Konfigurationen nur durch eine kleine energetische Barriere (0.14 eV [21]) von einander getrennt sind. Der Verkippungswinkel der Dimere wurde über Photoelektronenbeugung zu 19° bestimmt [22]. Unterhalb von 120 K werden statt der symmetrischen (2×1)-Struktur, die asymmetrischen (verkippten) Dimere in einer $c(4 \times 2)$ -Struktur beobachtet, da diese durch eine schwache Kopplung zwischen den Dimerreihen, alternierend verkippen (siehe Abbildung 2.2 rechts).

Sowohl die elektrophilen als auch die nukleophilen Eigenschaften des Siliziumdimers sind Grundlage für das große Potential für die Funktionalisierung der Si(001)-Oberfläche über die Adsorption von organischen Molekülen. In Abschnitt 2.2 wird auf die in diesem Zusammenhang wichtigsten Reaktionsmechanismen eingegangen.

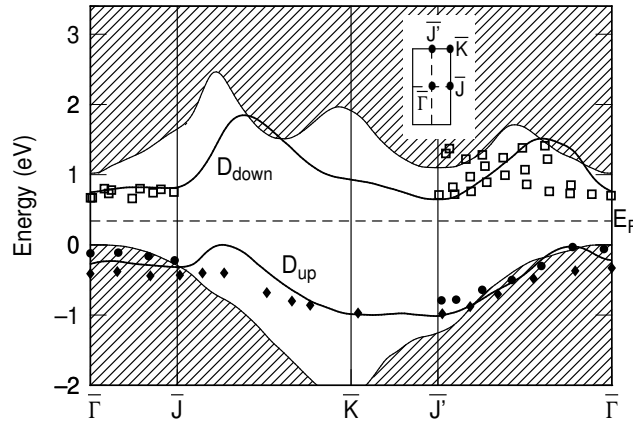


Abb. 2.1: Bandstruktur von Si(001)(2×1) nach Rechnungen von Krüger *et al.* [21]. Die durch die dangling bonds D_{up} und D_{down} induzierten Zustände (Linien) liegen weitgehend innerhalb der Bandlücke der Volumenzustände (schraffiert). Zusätzlich sind Ergebnisse aus winkelaufgelöster Photoemission (gefüllte Symbole) [23, 24] und inverser Photoemission (offene Symbole) [25] eingezeichnet. Abbildung aus Referenz [26].

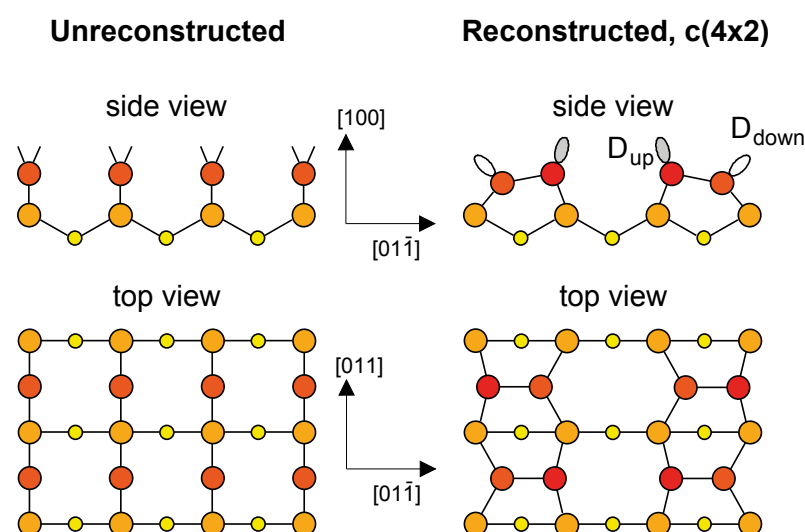


Abb. 2.2: Schematische Seitenansicht und Aufsicht der Si(001)-Oberfläche [26]. Links: Für die unrekonstruierte Si(001)-Oberfläche verfügen die Si-Atome über zwei freie Valenzen (dangling bonds). Rechts: Die Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche. Es entstehen zwischen zwei Oberflächenatomen eine Si-Si- σ -Bindung, und es verbleiben die dangling bonds D_{up} und D_{down} . Die Verkipfung des Dimers führt zu einer elektronischen Umverteilung, da die Zustände des D_{up} -Atoms gegenüber denen des D_{down} -Atoms energetisch tiefer liegen. Durch eine schwache Wechselwirkung entlang und zwischen den Dimerreihen verkippen die Dimere bei tiefen Temperaturen alternierend was zur beobachteten $c(4 \times 2)$ -Struktur führt.

2.2 Reaktion organischer Moleküle auf Halbleiteroberflächen

In diesem Abschnitt sollen zwei wichtige Reaktionstypen organischer Moleküle auf Halbleiteroberflächen erläutert werden: Die dative Bindung und die pericyclische Addition. Die dative Bindung führt in vielen Fällen zu dissoziativer Adsorption und einem kovalent gebundenem Endzustand. Da nicht auf alle Aspekte von Organik/Halbleiter-Reaktionen eingegangen werden kann, sei hier auf diverse Übersichtsartikel verwiesen [1, 3–5, 27].

2.2.1 Dative Bindung und Dissoziation

Als dative Bindung werden solche Bindungen bezeichnet, bei denen beide Elektronen, die zur Bindung beitragen, von einem der beiden beteiligten Atome stammen. In der Chemie werden solche Reaktionen als Lewis-Säure-Base-Reaktionen bezeichnet. Als Beispiel wird dabei häufig die Reaktion von Ammoniak (NH_3) und Bortrifluorid (BF_3) angeführt, die im Fall von NH_3 über ein freies Elektronenpaar beziehungsweise im Fall von BF_3 über ein Defizit eines Elektronenpaares verfügen. Reaktionen von NH_3 und

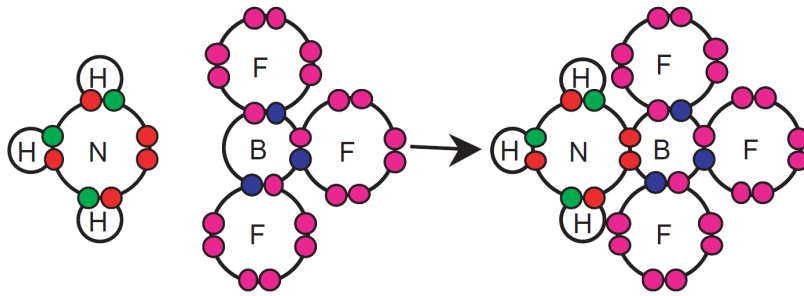


Abb. 2.3: Darstellung zur Bildung einer dativen Bindung zwischen Ammoniak (NH_3) und Bortrifluorid (BF_3). Bei der Reaktion gibt das Stickstoffatom des NH_3 -Moleküls sein freies Elektronenpaar in der Bindung an das Boratom des BF_3 -Moleküls. Dadurch, dass beide an der Bindung beteiligten Elektronen von einem der beiden Bindungspartner stammen, spricht man von einer dativen Bindung. Dabei wird NH_3 als nukleophil (Donator) und BF_3 als elektrophil (Akzeptor) bezeichnet. Abbildung aus Referenz [28].

BF_3 führt zu $\text{NH}_3\text{-BF}_3$, wobei das Stickstoffatom des NH_3 -Moleküls sein freies Elektronenpaar in der Bindung zum Boratom des BF_3 -Moleküls abgibt. Diese Reaktion ist in Abbildung 2.3 skizziert. Interessanterweise zeigt sich dieser Mechanismus auch bei Reaktionen auf Halbleiteroberflächen - insbesondere auf der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche. Wie in Abschnitt 2.1 diskutiert, rekonstruiert $\text{Si}(001)$ unter Bildung verkippter Dimere. Dabei kommt es zu einer Ladungsumverteilung, die dazu führt, dass das energetisch tiefer liegende D_{up} -Atom elektronenreich ist und das energetisch höher liegende D_{down} -Atom elektronenarm ist. Dadurch können die jeweiligen Dimer-Atome als Akzeptor, beziehungsweise Donator, die Rolle der Lewis-Säure (D_{down}) oder der Lewis-Base (D_{up}) bei der Reaktion mit entsprechenden Adsorbaten übernehmen.

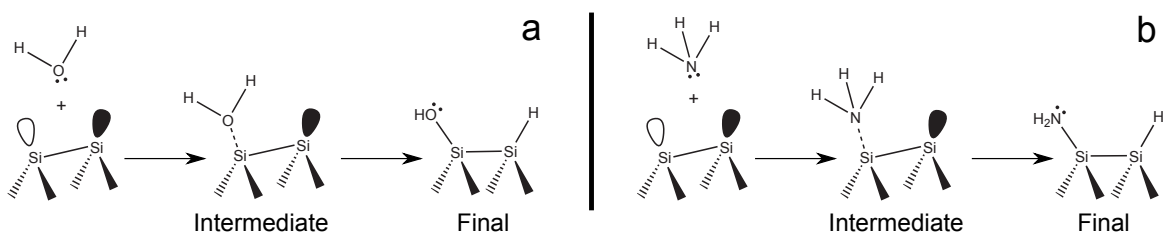


Abb. 2.4: Schematische Darstellung zur dissoziativen Adsorption. Wasser (a) und Ammoniak (b) reagieren unter Abgabe eines Elektronenpaares an das D_{down} -Atom des Si-Dimers. Durch einen schwach aktivierten Prozess findet die Abspaltung eines Wasserstoffatoms schon bei niedrigen Temperaturen statt.

Als Prototypen sind an dieser Stelle die Reaktionen von Wasser und Ammoniak mit der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche zu nennen (siehe Abbildung 2.4), die beide (als Donator) mit der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche eine dative Bindung eingehen. Bei Raumtemperatur disso-

ziieren die Moleküle über einen schwach aktivierten Prozess [29–43]. Dabei kommt es zu einem Protonentransfer und der Ausbildung einer kovalenten Si-O, beziehungsweise Si-N und einer kovalenten Si-H Bindung.

Für kovalente Bindungen wirken sich eine große Differenz der Elektronegativität, sowie eine kleine Orbitalgröße, gemeinsam positiv auf die Bindungsstärke aus. Kachian *et al.* konnten mittels Dichtefunktionaltheorie (engl.: *density functional theory*, DFT) von Reaktionen auf Ge(001) zeigen, dass die Bindungsstärke für dative Bindungen dem Trend der größeren Bindungsstärke bei kleinerer Elektronegativität des beteiligten Atoms folgt. So zeigt zum Beispiel Stickstoff typischerweise die höhere Bindungsenergie in der dativen Bindung als Sauerstoff. Für Adsorbate mit Heteroatom aus der V. Hauptgruppe wird zusätzlich der Einfluss des Orbitalüberlapps zwischen des höchsten besetzten Molekülorbitals (engl.: *highest occupied molecular orbital*, HOMO) des Adsorbats und das tiefste unbesetzte Molekülorbital (engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) des Substrats deutlich sichtbar: Phosphor und Arsen weisen eine fast identische Elektronegativität auf (2.19 und 2.18), unterscheiden sich aber deutlich in der Orbitalgröße ihres HOMO. Dies wirkt sich deutlich auf die Bindungsenergie der Adsorbate mit diesen Heteroatomen aus (siehe Abbildung 2.5) [44].

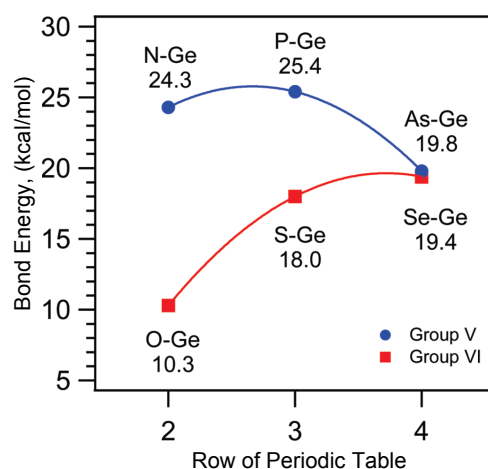


Abb. 2.5: Aus DFT bestimmte Bindungsenergien zwischen Ge(001) und dativ gebundener Diethylmoleküle mit jeweils unterschiedlichem Heteroatom, separiert nach der Hauptgruppe [44]. Es wird deutlich, dass für die dative Bindung von Elementen aus der V. Hauptgruppe der Effekt der HOMO-Größe überwiegt, da P und As fast die selbe Elektronegativität aufweisen. Für die VI. Hauptgruppe ist jedoch zu beobachten, dass die Bindung durch die fallende Elektronegativität dominiert wird. Abbildung aus Referenz [44].

2.2.2 Pericyclische Addition

Pericyclische Reaktionen stellen streng genommen eine Klasse von konzertierten Reaktionen dar. Das heißt, sie laufen unter gleichzeitigem Bruch und Ausbildung von Bindungen ab, wobei kein Zwischenzustand auftritt; der Übergangszustand ist zyklisch. Es existiert eine Vielfalt an Reaktionen die unter den Begriff der pericyclische Reaktionen fallen, jedoch soll die Diskussion aufgrund der Relevanz für diese Arbeit hier auf $[2+2]$ - und $[4+2]$ -Cycloadditionen beschränkt sein. Unter einer Cycloaddition versteht man eine konzertierte Reaktion bei der Reaktanten mit ungesättigter C-C-Bindung unter Öffnung ihrer π -Bindungen neue σ -Bindungen bilden, wodurch eine Ringstruktur entsteht. Die Benennung der jeweiligen Cycloaddition bezieht sich dabei auf die Anzahl der π -Elektronen die der jeweilige Reaktant in die Reaktion einbringt. Die sogenannten Woodward-Hoffmann-Auswahlregeln beschreiben die Reaktivitäten, beziehungsweise Reaktionsverbote von Cycloadditionen anhand von Symmetrieüberlegungen des HOMO und LUMO der Reaktanten [45]. Das Prinzip ist in Abbildung 2.6 skizziert. Die Regeln besagen, dass ungleiche Paritäten der Orbitale (HOMO, LUMO) zu einer stark verringerten Reaktivität führen. Dadurch ergibt sich, dass die $[2+2]$ -Cycloaddition (als konzertierte Reaktion) symmetrieverboten ist, während die $[4+2]$ -Cycloaddition (auch Diels-Alder-Reaktion genannt) erlaubt ist [46–48]. In der Tat zeigt sich, dass $[2+2]$ -Cycloadditionen nur unter starker Anregung der Reaktanten ablaufen, da dadurch die Verbotssymmetrie aufgehoben werden kann [46]; Diels-Alder-Reaktionen können jedoch ohne größere Aktivierung ablaufen.

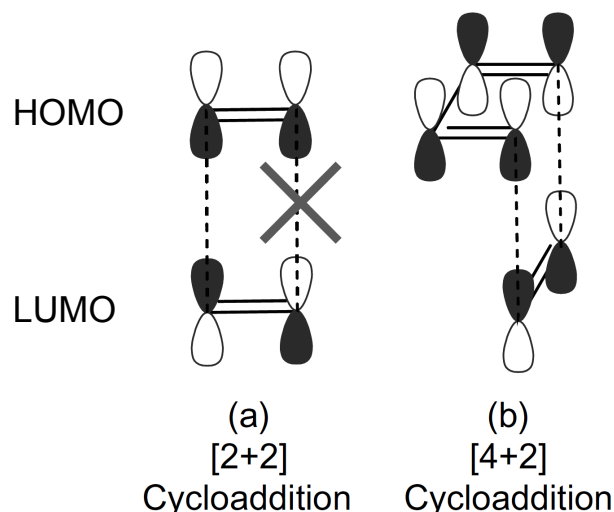


Abb. 2.6: Darstellung des Symmetrieverbots für pericyclische Reaktionen gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln (aus Referenz [3]). $[2+2]$ -Cycloadditionen können aufgrund von Symmetrieüberlegungen nicht ablaufen, während $[4+2]$ -Cycloadditionen durch ihre Unsymmetrie erlaubt sind.

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, ist die Bindung zwischen Oberflächenatomen der (001)-Rekonstruktion von Gruppe VI Halbleitern (C, Si, Ge) durch einen σ - und einen π -artigen Anteil charakterisiert. Dadurch ähneln sie der Bindungsstruktur von Alkenen, wodurch angenommen werden könnte, dass Cycloadditionen mit Dimeren der (001)-Halbleiteroberflächen, ähnlich wie die der Alkene, gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln nicht ablaufen können. Jedoch konnte mehrfach gezeigt werden, dass sehr wohl Cycloadditionen mit der (001)-Halbleiteroberflächen mit hoher Reaktivität stattfinden können. Die Reaktion von Ethen mit Si(001) ist an dieser Stelle als Reaktion des kleinsten ungesättigten Alkens als Beispiel zu nennen. Die Reaktion wurde vielfach über Methoden von LEED [49], Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (engl.: *near-edge x-ray absorption fine structure*, NEXAFS) [50], winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (engl.: *angle resolved photo electron spectroscopy*, ARPES) [51] STM [8, 52–54], differentieller Oberflächenreflexionsspektroskopie (engl.: *surface differential reflectance spectroscopy*, SDRS) [55] sowie Molekularstrahlexperimente [9] untersucht. Die Ursache der dennoch stattfindenden Reaktion liegt in der Verkipfung der Dimere und der Tatsache, dass es sich bei den Dimeren nicht um eine symmetrische Si-Si-Doppelbindung handelt. Die Cycloaddition von Ethen/Si(001) findet über einen asymmetrischen Zwischenzustand unter Öffnung der π -Bindung, beziehungsweise unter Bildung eines π -Komplexes statt (Abbildung 2.7, rechts) [56–60], der auch experimentell nachgewiesen wurde [7, 8, 61].

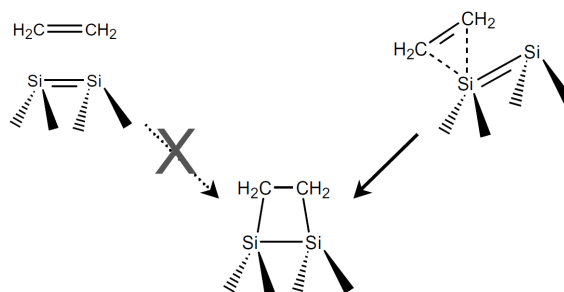


Abb. 2.7: Darstellung zur Begründung des aufgehobenen Symmetrieverbots [3]. Durch die Verkipfung des (001)-Halbleiterdimers entsteht eine Unsymmetrie wodurch [2+2]-Cycloadditionen ablaufen können, da die Woodward-Hoffmann-Regeln sie nicht mehr verbieten.

Der Unterschied zu gewöhnlichen pericyclischen Reaktionen besteht dabei also in der Existenz eines Zwischenzustandes, das heißt die [2+2]-Cycloadditionen mit Halbleiter-Dimeren laufen nicht als konzertierte Reaktion ab. Eine Beschreibung als pericyclische Reaktion ist in diesem Sinne also nicht korrekt. Wie groß der Einfluss der Asymmetrie des Dimers für eine Cycloaddition ist, wird am Beispiel der Reaktion von Cyclopenten deutlich, wenn man dessen Reaktivität mit den verschiedenen Gruppe IV Halbleitern vergleicht: Si(001): $s_0 = 1$, Ge(001): $s_0 = 0.1$, C(001): $s_0 = 0.001$.

Hovis *et al.* begründeten die im Fall von C(001) viel kleineren Reaktivität unter anderem mit den nicht verkippten Dimeren der Diamant-Oberfläche (Si(001) und Ge(001): $\varphi = 19^\circ$ [62, 63]), wodurch der Einfluss des Woodward-Hoffmann-Verbots aufgrund von Symmetrieüberlegungen zunimmt.

2.3 Untersuchte Adsorbate

Im folgenden Abschnitt werden die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle, sowie bekannte Eigenschaften im Bezug auf ihre Reaktion mit der Si(001)-Oberfläche beschrieben. Mit der Auswahl der untersuchten Moleküle werden zwei Typen von Bindungen und drei verschiedene Reaktionspfade behandelt. Tetrahydrofuran und Trimethylamin gehen (zunächst) eine dative Bindung mit dem Dimer ein, während Cyclooctin eine Cycloaddition mit dem Dimer vollzieht. Tetrahydrofuran adsorbiert molekular über einen Zwischenzustand und reagiert bei thermischer Aktivierung unter Ausbildung einer kovalent gebundenen Spezies weiter. Trimethylamin reagiert im Rahmen kleiner Bedeckungen nicht weiter und verbleibt in seiner molekular, dativ gebundenen Form bis es bei thermischer Anregung intakt desorbiert. Die Reaktion von Cyclooctin und der Si-Oberfläche weist nach den Untersuchungen dieser Arbeit keinen Zwischenzustand auf, so dass Cyclooctin direkt eine kovalente Bindung mit dem Dimer bildet. Die Reihenfolge der Vorstellung, Tetrahydrofuran, Trimethylamin, Cyclooctin orientiert sich damit an der Komplexität des Reaktionspfades.

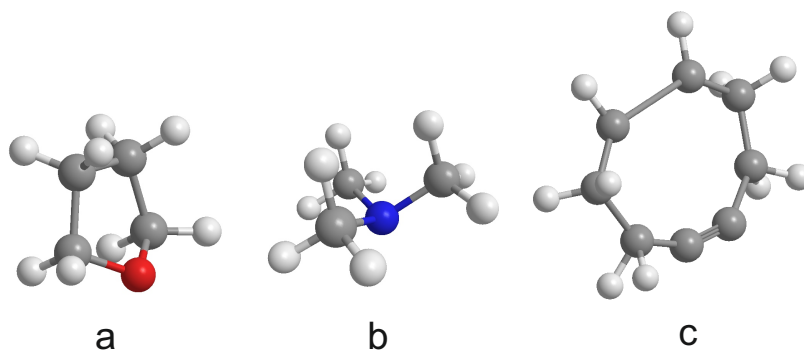


Abb. 2.8: Perspektivische Darstellung der drei untersuchten Adsorbate THF (a), TMA (b) und Cyclooctin (c). Sauerstoff (rot) und Stickstoff (blau) sind farblich vom Kohlenstoff (grau) und Wasserstoff (weiß) hervorgehoben.

2.3.1 Tetrahydrofuran

Tetrahydrofuran (THF, C_4H_8O , $m = 72$ u) hat einen etherischen Geruch und ist bei Normalbedingungen eine farblose Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von 173 mbar.

THF ist ein zyklisches Molekül aus der Gruppe der Ether, bei dem alle Kohlenstoffatome mit je zwei Wasserstoffatomen abgesättigt sind. Dadurch ist allein das Sauerstoffatom reaktiv, da es innerhalb des Moleküls zwei freie Elektronenpaare aufweist. THF ist ein in der organischen Chemie verwendetes Lösungsmittel und wird aufgrund seines eigentlich inerten Verhaltens häufig eingesetzt. THF ist außerdem ein Ausgangsstoff für die Herstellung verschiedener Polymere. Dafür wird THF über einem säurekatalytischen Prozess polymerisiert, (PolyTHF oder PTMEG) [64]. Erstes Interesse am Adsorptionsverhalten von THF kam durch die Arbeiten von Mette *et al.* auf [65, 66]. Sie konnten bei $T_s = 50\text{ K}$ zeigen, dass THF über einen dativ gebundenen Zwischenzustand über ein ungebundenes Elektronenpaar des Sauerstoffs an dem elektronenarmen D_{down} -Atom adsorbiert. Aus diesem Zwischenzustand reagiert THF unter Spaltung der Etherbindung und Ausbildung einer Si-O und Si-C Bindung in eine Si-O-(CH₂)₄-Si Konfiguration, die sich über zwei Dimerreihen erstreckt (siehe Abbildung 2.9) [66]. Diese Umordnung, als auch die experimentelle Beobachtbarkeit des dativ gebundenen Zwischenzustandes, ist eine Besonderheit bei der Adsorption von sauerstoffenthaltenden organischen Molekülen auf Si(001). Die Adsorption von Alkoholen auf Halbleiteroberflächen, wie zum Beispiel Methanol (CH₃OH) oder Ethanol (C₂H₆OH), läuft ebenfalls über eine dative Bindung des Sauerstoffatoms ab [3, 6]. Dabei konnte allerdings experimentell keine stabile intakte Adsorptionsspezies identifiziert werden. Theoretische Untersuchungen haben gezeigt, dass nach der Adsorption von Methanol in der dativen Bindung eine O-H-Abspaltung mit kleiner Barriere, vor einer aktivierten Abspaltung der Alkylgruppe ablaufen kann [67].

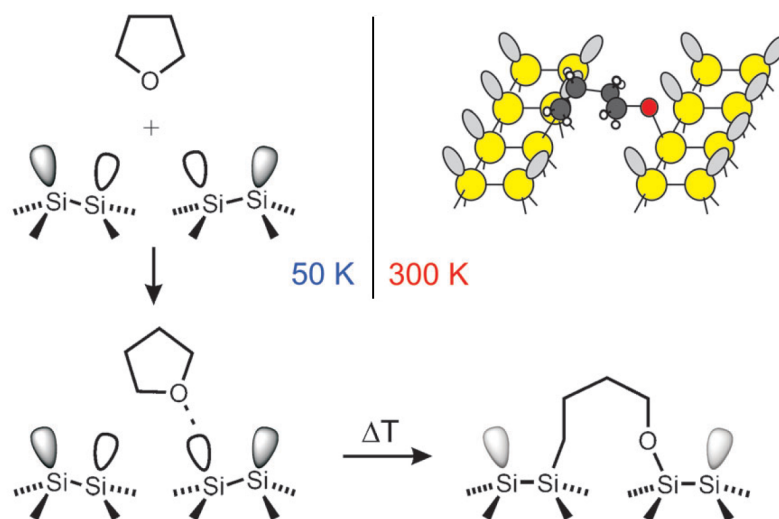


Abb. 2.9: Adsorptionspfad von THF/Si(001) nach Referenz [66]. Links: Das THF-Molekül bindet über das Sauerstoffatom dativ mit dem D_{down} -Atom der Si(001)-Oberfläche. Rechts: Bei gesteigerter Temperatur öffnet sich der Molekülring am Sauerstoffatom und es entsteht eine neue Spezies die sich über zwei Dimerreihen erstreckt.

2.3.2 Trimethylamin

Trimethylamin (TMA, $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$, $m = 59$ u) ist bei Normalbedingungen ein farbloses, bereits in kleinsten Konzentrationen durch einen extremen langanhaltenden, fischartigen Geruch wahrnehmbares Gas mit einem Dampfdruck von 1887 mbar. TMA besteht aus einem Stickstoffatom, an das drei gleichberechtigte Methylgruppen (CH_3) gebunden sind. Dadurch verbleibt ein freies Elektronenpaar des sp^3 -hybridisierten Stickstoffs.

Cao *et al.* konnten durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *x-ray photo electron spectroscopy*, XPS) an TMA/Si(001) zeigen, dass sich die Stickstoffatome nach Reaktion mit der Si(001)-Oberfläche in einem sehr elektronenarmen Umfeld befinden. Dies äußerte sich in einer Bindungsenergie der N(1s)-Elektronen von 402.5 eV, die deutlich größer ist als die vieler anderer Amine in Reaktion mit Silizium (398.5–399.5 eV) [68–73]. Weitere Untersuchungen mittels Fourier-Transforminfrarotspektroskopie (engl.: *fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR), hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl.: *high-resolution electron energy loss spectroscopy*, HREELS) und DFT zur Adsorption von TMA/Si(001) haben gezeigt, dass das TMA-Molekül über sein freies Elektronenpaar eine dative Bindung, mit dem elektronenarmen D_{down} -Atom der Dimerrekonstruktion eingeht [68, 74–76]. Diese Konfiguration konnte durch Rastertunnelmikroskopie bestätigt werden [77, 78]. Ebenso konnte dabei gezeigt werden, dass die TMA-Moleküle auf jedem zweiten Siliziumdimer adsorbieren und mit einer Methylgruppe in Richtung des gegenüberliegenden D_{up} -Atom ausgerichtet sind. Ein einzelnes TMA-Molekül führt dabei in *empty-state*-Aufnahmen zu einer Schattierung über einige Dimerreihen hinweg (siehe Abbildung 2.11). Eine solche Abschattung bedeutet, dass durch die Adsorption eines TMA-Moleküls, langreichweitig elektronische Zustände der Oberfläche geändert werden.

Das dativ gebundene TMA-Molekül wird bei Raumtemperatur als weitgehend stabil beschrieben, wodurch es sich von nahen Verwandten, wie Dimethylamin oder Methylamin unterscheidet, die über einen (relativ zur Energie des ungebundenen Adsorbats) nicht-aktivierten Dissoziationspfad adsorbieren, weil der dafür nötige Protonentransfer energetisch günstig ist [74, 76, 79]. Eine unter Abspaltung einer Methylgruppe ablaufende Dissoziation des TMA-Moleküls (siehe Abbildung 2.10) ist energetisch deutlich ungünstiger und wird in der Literatur nur als Minorität beschrieben [68, 75] und nicht einstimmig bestätigt [74, 78–80]. Häufig wird dabei eine hohe errechnete Aktivierungsbarriere (ca. 1 eV über der Energie des ungebundenen Adsorbats) der N-C-Abspaltung für Adsorbate in der dativen Bindung genannt.

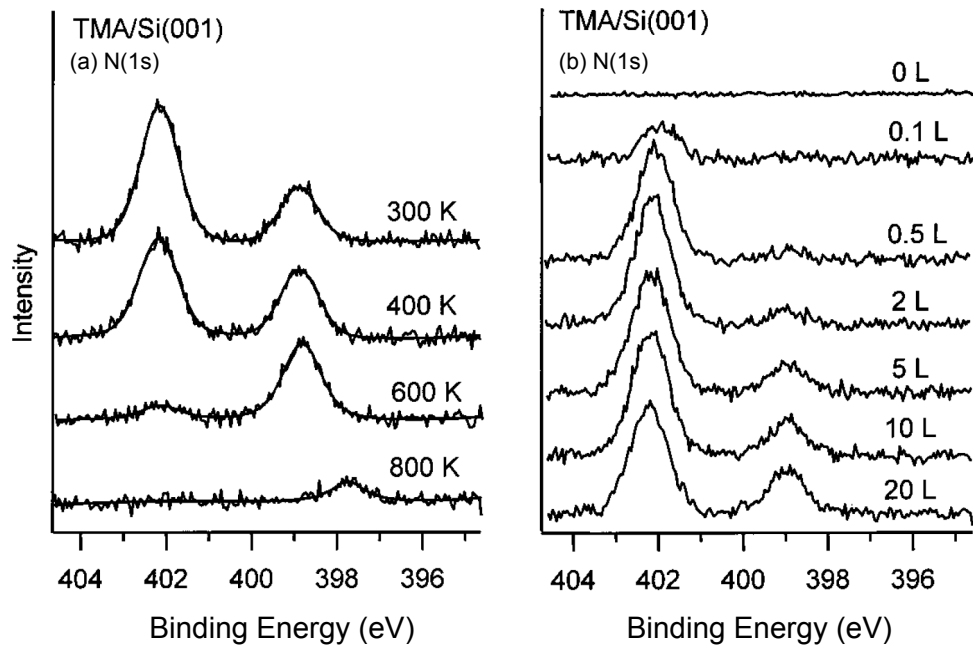


Abb. 2.10: XPS-Spektren von TMA/Si(001) nach Referenz [68]. Die Bindungsenergie der N(1s)-Elektronen des intakten TMA (402.2 eV) in der dativen Bindung ist im Vergleich zu anderen auf Silizium adsorbierten Aminen sehr hoch. Die Spektren deuten auf eine weitere, dissoziierte Spezies von TMA hin ($E = 399$ eV), dessen Entstehung an eine Mindestbedeckung gekoppelt ist (rechts). Diese Dissoziation ist für tiefere Temperaturen nicht beobachtet worden.

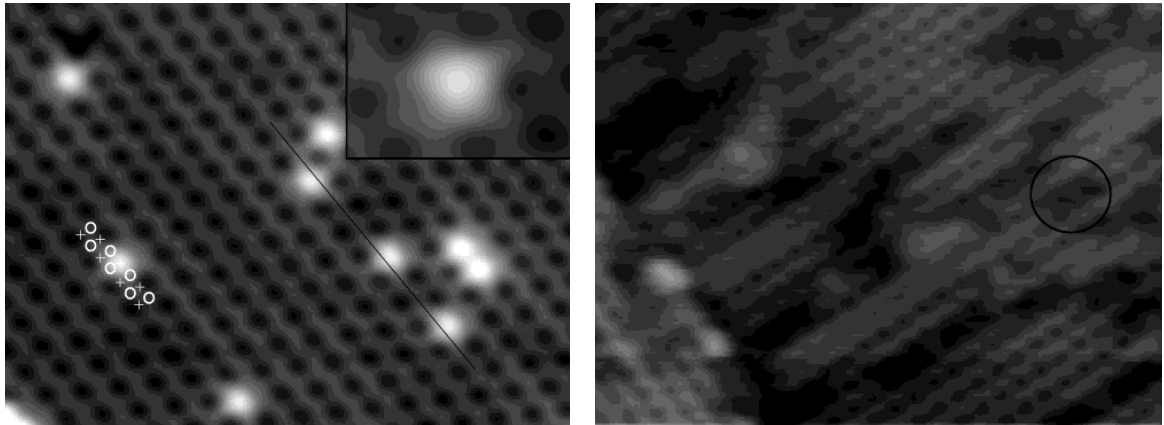


Abb. 2.11: STM-Aufnahmen der Si(001)-Oberfläche mit adsorbierten TMA-Molekülen bei 80 K aus Referenz [78]. Links: TMA-Moleküle adsorbieren jeweils auf dem elektronenarmen D_{down} -Atom der c(4x2)-Dimerrekonstruktion (*filled-state*-Aufnahme). Rechts: Die Adsorption eines TMA-Moleküls (Kreis) führt in *empty-state*-Aufnahmen zur Signalunterdrückung über mehrerer Dimere.

2.3.3 Cyclooctin

Cyclooctin (C_8H_{12} , $m = 108 \text{ u}$) ist eine bei Normalbedingungen farblose, süßlich, unangenehm riechende Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von 25 mbar. Cyclooctin gehört der Gruppe der Cycloalkinen an, also einem ringförmigen Molekül welches eine C-C-Dreifachbindung aufweist. Aufgrund der eigentlich linearen Geometrie der sp-hybridisierten C-Atome in der Dreifachbindung weist Cyclooctin eine große Ringspannung von bis zu 0.4 eV auf [81]. Zudem wird angenommen, dass die Ringspannung zu einer Steigerung der ohnehin schon großen Reaktivität der C-C-Dreifachbindung führt. Kleine Cycloalkine wie zum Beispiel das Cycloheptin (C_7H_{10}) sind bei Normalbedingungen nicht stabil und polymerisieren rasch [82]. Cyclooctin stellt das kleinste unter Normalbedingungen stabile Cycloalkin dar und ist damit das kleinste, für experimentelle Untersuchungen geeignete Molekül dieser Klasse. Die allgemein erhöhte Reaktivität gibt Grund zur Annahme, dass es, anders als viele andere organische Moleküle, direkt mit der Siliziumoberfläche reagieren könnte und nicht über einen Zwischenzustand adsorbiert.

In der Tat konnten Mette *et al.* mit STM-Experimenten zeigen, dass Cyclooctin immer symmetrisch zur Dimerreihe der Siliziumoberfläche adsorbiert, unabhängig davon ob bei Raumtemperatur oder bei 50 K adsorbiert wurde [10]. Selbst die Voradsorption von Wasserstoff, welches zum Beispiel im Fall von Ethen zu einer starken Beeinflussung der Adsorptionen auf der Si(001)-Oberfläche geführt hat [54], hatte keinen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten von Cyclooctin. Diese Beobachtungen deuten auf einen direkten Adsorptionspfad ohne Zwischenzustand hin und stellen damit für Reaktionen zwischen organischen Molekülen und Halbleiteroberflächen eine Ausnahme dar.

Als direkt verwandtes Molekül eignet sich das gut untersuchte Acetylen als einfachstes lineares Alkin für einen Vergleich. Die Adsorption von Acetylen wurde vielfach untersucht und wird als eine [2+2]-Cycloaddition unter Öffnung der C-C-Dreifachbindung beschrieben [83, 84]. Christoph Schober (Arbeitsgruppe Tonner, FB Chemie, Universität Marburg) untersuchte mit Hilfe der DFT und STM-Simulationen die Adsorptionsenergien und -geometrien sowohl von Cyclooctin und Acetylen theoretisch [85]. Auf Basis der berechneten Bindungsenergien E_b wird deutlich, dass im Fall von Acetylen nur ein sehr geringer Unterschied für die verschiedenen Endkonfigurationen besteht (*on-top*: $E_b = 2.78 \text{ eV}$; *end-bridge*: $E_b = 2.74 \text{ eV}$). Dabei bindet Acetylen einmal an zwei dangling bonds eines Dimers und einmal an zwei dangling bonds zweier benachbarter Dimere. Im Fall von Cyclooctin wurde hingegen ein 5-6 mal größerer energetischer Unterschied zwischen beiden Endkonfigurationen festgestellt (*on-top*: $E_b = 3.18 \text{ eV}$; *end-bridge*: $E_b = 2.90 \text{ eV}$). Damit ist die *on-top*-Adsorption von Cyclooctin also zumindest thermodynamisch (leicht) bevorzugt. Die Reaktion von Cyclooctin/Si(001) läuft dabei unter Öffnung der C-C-Dreifachbindung ab, es entstehen zwei σ -Bindungen mit den Siliziumatomen eines Dimers. Zwei unterschiedliche Ad-

sorptionskonfigurationen in den STM-Bildern, konnten als Cyclooctinmoleküle auf jeweils einem Dimer, aber in unterschiedlichem Kippwinkel identifiziert werden (siehe Abbildung 2.12) [10, 85]. Für Acetylen ergeben sich dagegen zwei experimentell beobachtete stabile Endkonfigurationen, die auch in vielfacher Weise in anderen Arbeiten beschrieben sind [86–94]. Eine dritte, unter anderem von Mezheny *et al.* eingebrachte *tetra- σ* -Konfiguration ist energetisch sowohl für Acetylen als auch für Cyclooctin ungünstig [85]. Durch die hier diskutierten Eigenschaften ist es also naheliegend, dass sich Cyclooctin bei der Reaktion mit der Si(001)-Oberfläche von vergleichbaren, einfacheren Systemen wie dem Acetylen unterscheidet.

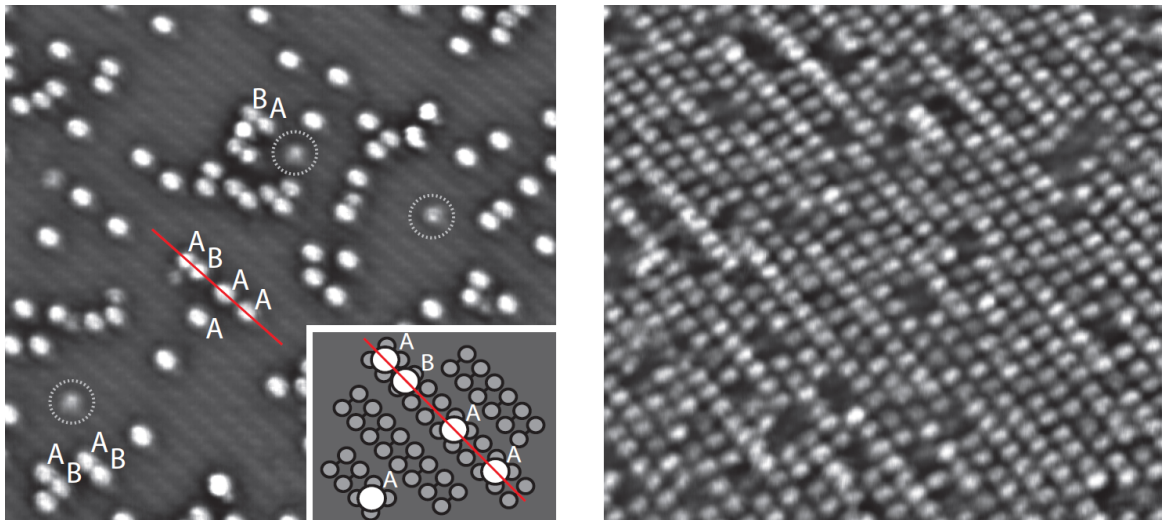


Abb. 2.12: Rastertunnelmikroskopie von Cyclooctin/Si(001) bei $T_s = 300$ K von Mette *et al.* [10]. Links: STM Aufnahme (filled state) bei einer Bedeckung von 0.06 ML. Es werden zwei Konfigurationen (A und B) beobachtet, die unterschiedlichen Kippwinkeln der adsorbierten Cyclooctinmoleküle zugeordnet werden können. Rechts: STM Aufnahme (filled state) bei einer Bedeckung von 0.51 ML. Deutlich ist eine wohl geordnete Adsorbatschicht zu sehen. Aufnahmen von Adsorptionen bei $T_s = 50$ K weisen auf das gleiche Adsorptionsverhalten hin.

Im Kontrast dazu stehen das ähnliche Adsorptionsverhalten innerhalb der Gruppe der Alkene. Bei den Alkenen wird bei einem Vergleich zwischen den einfachsten stabilen linearen und zyklischen Repräsentanten (Ethen und Cyclopenten) erkennbar, dass beim Übergang auf eine Ringform der grundlegende Adsorptionsmechanismus über einen Zwischenzustand erhalten bleibt - auch wenn sich quantitative Unterschiede in den Energien im Adsorptionspfad ergeben [59, 95].

Die Motivation für die Untersuchungen von Cyclooctin liegt in der potentiellen chemoselektiven Adsorption des Cyclooctins über die C-C-Dreifachbindung. Die Kontrolle über die spezifische Anbindung von Adsorbaten ist von grundlegender Wichtigkeit, da so eine gezielte Präparation der Halbleiteroberfläche möglich ist. Auch ist die

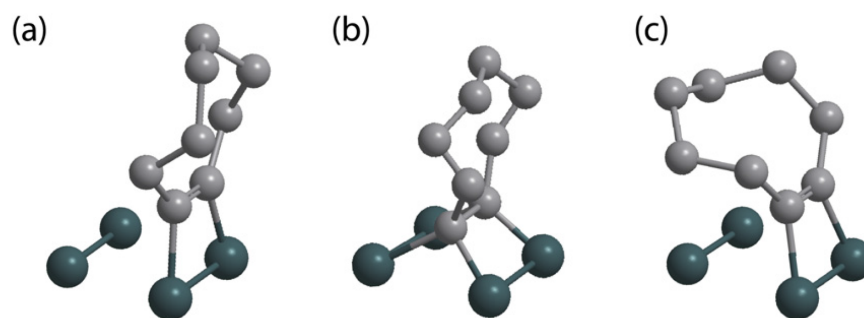


Abb. 2.13: Skizze zur Adsorptionskonfiguration von Cyclooctin auf Si(001). (a) zeigt das Cyclooctinmolekül in der *on-top*-Adsorption. Die in (b) dargestellte tetra- σ -Adsorption konnte als ein in *on-top*-Adsorption gebundenes Molekül mit anderem Kippwinkel identifiziert werden (Darstellung (c)) [10].

weitere Modifikation dieser Adsorbate notwendig, um die dem Substrat abgewandte Seite zu funktionalisieren. Dies wurde für Cyclooctin bereits von Agard *et al.* für biologische Anwendungen demonstriert [96].

2.4 Molekularstrahl

Molekularstrahlen werden in der Oberflächenphysik unter anderem eingesetzt, um die Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit Oberflächen zu untersuchen. Dabei werden sie verwendet, um Streuexperimente oder Adsorptionsexperimente durchzuführen. Molekularstrahlen lassen sich in zwei Kategorien unterteilen: a) Effusive Molekularstrahlen-Quellen und b) Molekularstrahl-Quellen durch Überschallexpansion. Molekularstrahlen aus Überschallexpansionen verfügen über eine schmale Geschwindigkeitsverteilung sowie einen hohen Fluss, was dazu geführt hat, dass die effusiven Molekularstrahlquellen in vielen Anwendungen verdrängt wurden [97]. Da in dieser Arbeit mit einer Überschalldüse gearbeitet wurde, sind weitere Betrachtungen auf diesen Typ beschränkt.

Der Molekularstrahl wird durch eine große Druckdifferenz zwischen dem Druck in der Düse und Vakuumumgebung erzeugt. Dabei tritt Gas durch eine kleine Öffnung aus und expandiert sehr rasch, wodurch es bis auf wenige Kelvin abkühlt. Die vor der Expansion vorliegende thermische Energie wird dabei in gerichtete kinetische Energie umgewandelt. Die von thermischen Gasen bekannte, breite Maxwell-Verteilung der Teilchengeschwindigkeit wird durch die große Anzahl an Stößen beim Passieren der Düsenöffnung zu einer schmalen Geschwindigkeitsverteilung. Hinter der Düsenöffnung bilden sich aufgrund des Überschallcharakters und unterschiedlicher Temperaturen im Strahl Zonen verschiedener Teilchen- und Schallgeschwindigkeiten aus, die durch Schockwellen von einander getrennt sind (siehe Abbildung 2.14) [98]. Durch die ge-

eignete Positionierung eines Skimmers in die sogenannte „zone of silence“ kann ein Teil des Molekularstrahls herausgeschält werden, der definierte Strahleigenschaften aufweist.

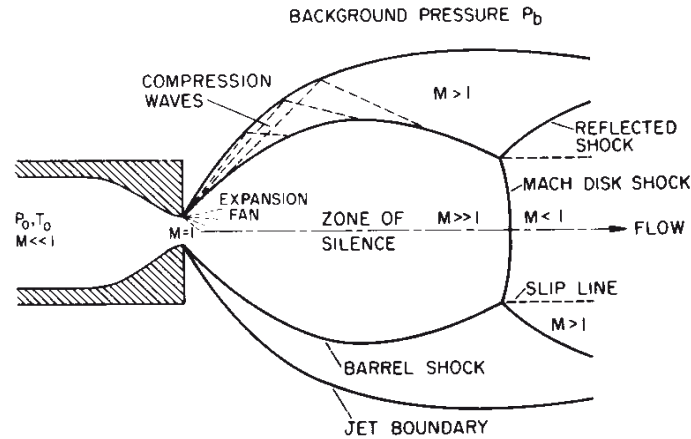


Abb. 2.14: Zonen verschiedener Geschwindigkeitsverteilungen bei der Überschallexpansion eines Molekularstrahls aus einer Düse ins Vakuum [98]. Die Zonen sind durch Schockwellen von einander getrennt.

Energetische Betrachtung

Im Folgenden soll eine energetische Betrachtungen von Überschallmolekularstrahlen vorgestellt werden: Vor der Expansion des Gases (innerhalb des Düsenvolumens) ist zunächst die Enthalpie H_0 die relevante Größe. Bei der Expansion wird H_0 in einen gerichteten Massefluss mit kinetischer Energie $\frac{1}{2}mu^2$ umgewandelt. Die erzielte kinetische Energie hängt dabei davon ab, wie sehr sich das Gas bei der Expansion abkühlt. Durch die nur teilweise Abkühlung ergibt sich eine Restenthalpie $H = U + pV$. Dabei ist pV die verbleibende Volumenarbeit und U die restliche innere Energie. Man erhält die Summe: $H_0 = H + \frac{1}{2}Mu^2$, mit M der molaren Teilchenmasse. Dieser Ausdruck lässt sich über die molare Wärmekapazität C_p und den Temperaturen vor (T_0) und nach (T) der Expansion schreiben als:

$$C_p T_0 = C_p T + \frac{1}{2}Mu^2 \quad (2.1)$$

Die isobare molare Wärmekapazität ist über die Freiheitsgrade f des Gases gegeben durch: $C_p = \frac{f+2}{2}R$, mit R der universellen Gaskonstante. Da hier zur Vereinfachung einatomige Gase betrachtet werden sollen, ergibt sich $C_p = \frac{5}{2}R^1$. Gleichung 2.1 wird

¹ Für die in dieser Arbeit behandelten mehratomigen Gase ergeben sich auch Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade, wodurch f und damit C_p und C_v größer, aber auch temperaturabhängig werden.

durch Einsetzen zu:

$$\frac{H_0}{N_a} = \frac{5}{2}kT_0 = \frac{5}{2}kT + \frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}kT + kT + \frac{1}{2}mu^2 \quad (2.2)$$

mit N_a der Avogadrokonstante. Während der letzte Term der rechten Seite die Translationsenergie des gerichteten Teilchenflusses beschreibt, beschreibt der erste Term die aus Sicht eines mit Geschwindigkeit u mitbewegten Beobachters ungerichtete kinetische Energie. Der mittlere Term beschreibt die verbleibende nicht umgesetzte Volumenarbeit. Wird Gleichung 2.1 umgeformt zu:

$$\frac{1}{2}Mu^2 = C_p(T_0 - T) \quad (2.3)$$

wird anschaulich, dass die gerichtete Translationsenergie mit fortschreitender Abkühlung steigt. Gleichung 2.3 verdeutlicht zudem, dass durch eine gesteigerte Gastemperatur vor der Expansion, T_0 , die gerichtete Translationsenergie und damit die Teilchengeschwindigkeit u gesteigert werden kann. Für die Abkühlung der Freiheitsgrade ist die Stoßrate bei der Expansion maßgebend, da sie den Energieaustausch zwischen den Gasteilchen begrenzt. Die Stoßrate nimmt vakuumseitig rasch ab, da sich durch die Expansion die Teilchendichte schnell verringert. Die Konversion aus Translations- und Rotationsfreiheitsgraden ist hierbei dominierend, da für eine Umsetzung von thermischer Energie aus Vibrationsfreiheitsgraden deutlich mehr Stöße erforderlich sind. Darüber hinaus sind die Vibrationszustände, je nach Molekül und Temperatur, nur schwach besetzt. Dadurch kann angenommen werden, dass die Abkühlung von Schwingungsfreiheitsgraden nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Binäre Gasgemische / seeded-beam-Technik

Eine Alternative zur Steigerung der kinetischen Energie durch höhere Staudrücke oder Gastemperaturen liegt in der Verwendung von binären Gasgemischen, sogenannter „seeded beams“. Bei der seeded-beam-Technik nutzt man die Tatsache, dass verschiedene Gase, je nach Masse und/oder Freiheitsgraden, bei gleicher Temperatur unterschiedliche Teilchengeschwindigkeiten aufweisen. Dadurch kann die Teilchengeschwindigkeit des zu untersuchenden Gases (Primärgas) manipuliert werden. Bei der seeded-beam-Technik werden Gase mit eigentlich unterschiedlichen Teilchengeschwindigkeiten gemischt, wodurch sich, je nach Mischungsverhältnis, die Teilchengeschwindigkeiten beider Gase bei der Expansion aneinander annähern. Für die Steigerung der Teilchengeschwindigkeiten der in dieser Arbeit vorgestellten Moleküle, wurden diese dafür mit Helium (Sekundärgas) gemischt. Das atomare Helium ist mit $m = 4$ u sehr viel leichter als THF ($m = 72$ u) und TMA ($m = 59$ u) und hat dadurch bei gleicher Düsentemperatur eine wesentlich höhere Teilchengeschwindigkeit. Beim Austritt des Gemisches aus der Düsenöffnung findet eine Vielzahl an Stößen in Expansionsrichtung statt, wodurch sich die Geschwindigkeit von THF beziehungsweise TMA

der Geschwindigkeit des schnelleren Heliums teilweise anpasst [98]. Über das Mischungsverhältnis zwischen Sekundärgas (Helium) und Primärgas (THF, TMA) kann die resultierende Teilchengeschwindigkeiten eingestellt werden. Wichtiger Vorteil der seeded-beam-Technik besteht unter anderem darin, dass auf eine gesteigerte Düsentemperatur verzichtet werden kann. Sollen Molekularstrahlen aus thermisch instabilen Molekülen generiert werden, kann dies nötig sein, um eine Fragmentierung der Moleküle in der Düse zu vermeiden.

Strahlcharakterisierung

Nach der Expansion liegt ein quasi kollisionsfreier Teilchenfluss vor, der dann für experimentelle Untersuchungen genutzt werden kann. Eine entscheidende Größe ist dabei die Geschwindigkeitsverteilung, die durch die sogenannte Mach-Zahl charakterisiert werden kann. Die Mach-Zahl beschreibt das Verhältnis aus Teilchengeschwindigkeit u und lokaler Schallgeschwindigkeit c_s :

$$M = u/c_s \quad (2.4)$$

und ist ein Maß für die Umwandlung von thermischer in gerichtete kinetische Energie. Die lokale Schallgeschwindigkeit ist gegeben durch:

$$c_s = \sqrt{\frac{\gamma kT}{m}} \quad (2.5)$$

mit $\gamma = \frac{f+2}{f}$. Die Qualität der Geschwindigkeitsverteilung wird über das Verhältnis aus Geschwindigkeit u und der Breite der Geschwindigkeitsverteilung Δv angegeben, $S = u/\Delta v$, mit:

$$\Delta v = \sqrt{\frac{2kT_{\parallel}}{m}} \quad (2.6)$$

wobei T_{\parallel} die verbleibende Paralleltemperatur entlang der Strahlachse ist. Durch einsetzen folgt für die Mach-Zahl:

$$M = \frac{S}{\sqrt{\gamma/2}} \quad (2.7)$$

Die Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$ wird oftmals über eine driftende Maxwell-Verteilung:

$$f(v)dv = C \cdot v^2 \cdot \exp \left[- \left(\frac{v - v_0}{\alpha} \right)^2 \right] dv \quad (2.8)$$

beschrieben [98, 99]. Die Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$ ist eine durch Flugzeitspektrometrie experimentell bestimmbare Funktion und wird hier als Teilchendichte er-

fasst. Ist $f(v)$ bekannt, kann die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle = u$ sowie Δv und die mittlere kinetische Energie $\langle E \rangle$ bestimmt werden. Dabei gilt:

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^\infty v \cdot f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv} \quad (2.9)$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \frac{\int_0^\infty v^2 \cdot f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv} \quad (2.10)$$

Alle Parameter aus Gleichung 2.8 werden durch einen Fit bestimmt, wodurch über Gleichung 2.10 die mittlere kinetische Energie berechnet werden kann. Auf die technische Realisierung der Flugzeitmessung wird in Abschnitt 3 eingegangen.

2.5 Optische Frequenzverdopplung (SHG)

Die Grundlagen zur Nutzung der nichtlinearen optischen Methoden zur Untersuchung von Grenzflächen wurden von Shen *et al.* in den 80er Jahren geschaffen [100]. Für die effektive Erzeugung von SH-Licht bedarf es resonanter Anregung von Zuständen, die sich im Fall der Si(001)-Oberfläche hauptsächlich durch die Dimerrekonstruktion, beziehungsweise die Existenz der dangling bonds ergeben (siehe Abschnitt 2.1). Durch Adsorbate können diese dangling bonds abgesättigt werden, wodurch die resonante Anregung unterdrückt wird und sich eine hohe Adsorbatempfindlichkeit ergibt. Im folgenden soll kurz auf die Grundlagen zur Erzeugung von SH-Licht im Zusammenhang der Si(001)-Oberfläche eingegangen werden. Eine detailliertere Darstellung der makroskopischen Theorie findet sich unter anderem in Arbeiten von Heinz und Reider [101, 102].

Bei hohen Laserintensitäten entstehen nichtlineare Beiträge zur Polarisation:

$$\vec{P} = \vec{P}(\vec{E}, \nabla \vec{E}, \dots) \quad (2.11)$$

welche sich nach Multipolen entwickeln lassen. Während der Dipolbeitrag 2. Ordnung für inversionssymmetrische Festkörper wie Silizium verschwindet, bleibt er aufgrund der gebrochenen Symmetrie an Oberflächen bestehen. Damit induziert ein elektrisches Feld \vec{E} mit Frequenz ω eine nichtlineare Polarisation, die elektrische Felder mit der Frequenz 2ω emittieren kann. Für Silizium ergibt sich neben dem Dipolbeitrag der Oberfläche $\chi_s^{(2)}$ auch ein nicht-lokaler Quadrupolbeitrag des Festkörpers $\chi_q^{(2)}$:

$$\vec{P}^{\text{nls}}(\Omega) = \chi_s^{(2)}(\Omega = 2\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \chi_q^{(2)}(\Omega = 2\omega) \vec{E}(\omega) \nabla \vec{E}(\omega) \quad (2.12)$$

Man erhält aus der quantenmechanischen Störungstheorie für die mikroskopische Beschreibung der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_s^{(2)}$ eine Summe aus 8 Termen [103]:

$$\chi_{s,ijk}^{(2)}(\Omega = 2\omega) = -N \frac{e^3}{\hbar^2} \sum_{g,n,n'} \left[\frac{\langle g|r_i|n\rangle \langle n|r_j|n'\rangle \langle n'|r_k|g\rangle}{(\Omega - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega - \omega_{n'g} + i\Gamma_{n'g})} + \dots \right] \rho_g^{(0)}. \quad (2.13)$$

Dabei steht Γ für die Linienbreite der Übergangsfrequenz ω , $\rho_g^{(0)}$ ist die Population des Grundzustandes $|g\rangle$ und N die Atomdichte an der Oberfläche. Eine Anregung des Grundzustandes $|g\rangle$ kann durch die Absorption eines Photons über einen Zwischenzustand $|n'\rangle$ in den Endzustand $|n\rangle$ erfolgen. Das so angeregte Elektron kann dann unter Emission eines Photons mit Frequenz Ω nach $|g\rangle$ zurückkehren. Existieren reelle Übergänge mit Frequenz $\omega_{n'g} = \omega$ oder $\omega_{ng} = \Omega$, so führt der Energienenner aus Gleichung 2.13 zu einer resonanten Verstärkung. Dieser Fall, sowie andere nicht- oder teilweise resonante Fälle innerhalb dieses Dreiniveausystems sind in Abbildung 2.15 zusammengestellt [104].

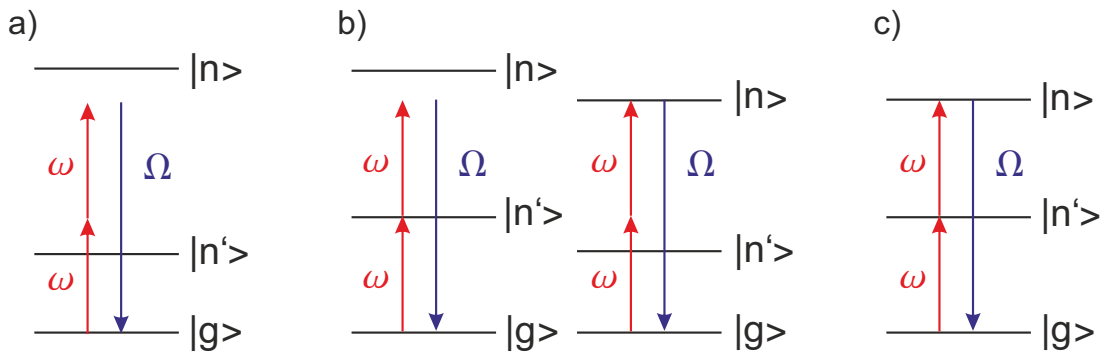


Abb. 2.15: Betrachtung von drei unterschiedliche Fällen der Anregung bei optischer Frequenzverdopplung (SHG) aus Referenz [104]. a) nicht resonant, b) resonanter Zwischen- oder Endzustand, c) resonanter Zwischen- und Endzustand.

Im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Si(001)-Oberfläche stellen die Oberflächenzustände der dangling bonds, D_{up} und D_{down} , in der Bandlücke die entsprechenden Zustände dar. Die sich ergebende Energiedifferenz der Oberflächenzustände ist anhand der Bandstruktur aus Abbildung 2.1 zu sehen und beträgt ungefähr 1–1.5 eV. Dies führt zu einer breiten Resonanz bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda \geq 900$ nm [105, 106]. Dadurch, dass diese Resonanz an die Existenz der dangling bonds auf der Oberfläche gekoppelt ist, besteht eine große Sensitivität für Adsorbate auf der Oberfläche, da diese die Anzahl der dangling bonds verringern. Die Bedeckungsabhängigkeit der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_s^{(2)}(\theta)$ lässt sich in zwei Teile separieren: Den resonante Anteil $\chi_{s,\text{dB}}^{(2)}(\theta)$ und den nicht resonanten Anteil $\chi_{s,\text{NR}}^{(2)}(\theta)$. Der resonanten Anteil $\chi_{s,\text{dB}}^{(2)}(\theta)$ weist eine starke, lineare Abhängigkeit zur Anzahl der dangling bonds

auf, während der nicht resonante Anteil $\chi_{s, \text{NR}}^{(2)}(\theta)$ nur schwach bedeckungsabhängig ist und auch Volumenbeiträge enthält. Die Bedeckungsabhängigkeit von $\chi_s^{(2)}(\theta)$ lässt sich ausdrücken als [105]:

$$\chi_s^{(2)}(\theta) = \chi_{s, \text{db}}^{(2)}(1 - \alpha'\theta) + \chi_{s, \text{NR}}^{(2)}(\theta) \quad (2.14)$$

Durch den Proportionalitätsfaktor α' ist berücksichtigt, dass es durch Adsorption zu elektronischen Umverteilungen kommen kann, was zu nicht-lokalen Effekten führt [105]. Zudem sind $\chi_{s, \text{db}}^{(2)}$ und $\chi_{s, \text{NR}}^{(2)}$ komplexe Größen, wodurch sich die Phase des SH-Lichts zwischen beiden Beiträgen verändern kann.

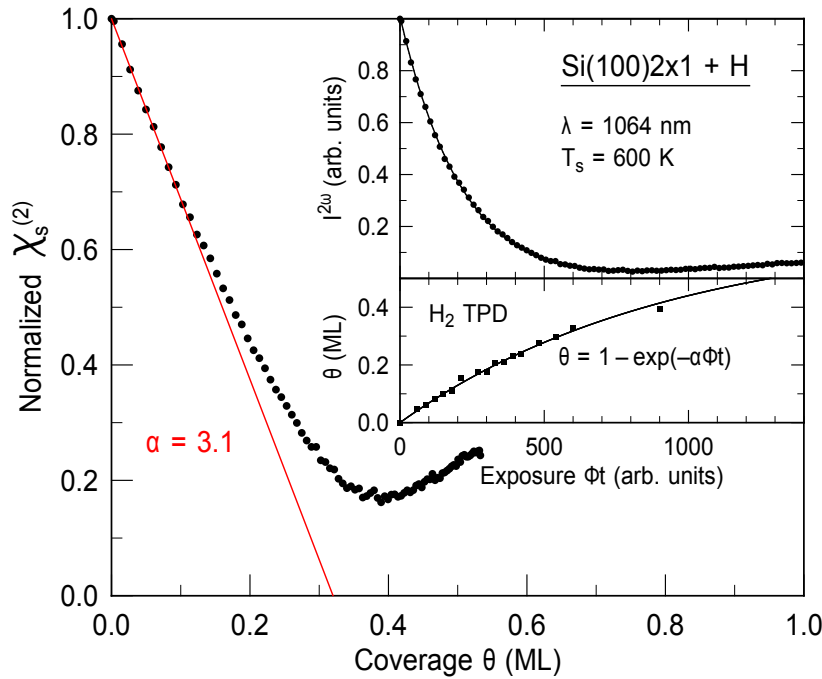


Abb. 2.16: Beispiel für eine bedeckungsabhängige Untersuchung der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_s^{(2)}(\theta)$ der Si(001)-Oberfläche bei Adsorption von atomarem Wasserstoff nach Bratu *et al.* [107]. Bei kleinen Bedeckungen $\theta \leq 0.15$ ML zeigt sich ein linearer Zusammenhang. Für eine Kalibrierung wurde zuvor die Bedeckung durch TPD-Experimente bestimmt (Inset).

Als Beispiel für die Untersuchung der Bedeckungsabhängigkeit der nichtlinearen Suszeptibilität ist in Abbildung 2.16 das Verhalten bei der Adsorption von Wasserstoff gezeigt. Für kleine Bedeckungen folgt $\chi_s^{(2)}$ einem linearen Verlauf, proportional zur Bedeckung θ : $\chi_s^{(2)}(\theta) = (1 - \alpha\theta)\chi_{s,0}^{(2)}$ mit $\chi_{s,0}^{(2)}$ der nicht-linearen Suszeptibilität bei $\theta = 0$. Bei steigenden Bedeckungen zeigt sich der Einfluss der Überlagerung von resonantem und nicht-resonantem Anteil mit unterschiedlicher Phase in Form einer leicht ansteigenden nicht-linearen Suszeptibilität $\chi_s^{(2)}$. Da die gemessene Intensität des frequenzverdoppelten Lichts $I^{2\omega}$ proportional zum Quadrat von $\chi_s^{(2)}$ ist, wird

dessen Wurzel für die Untersuchungen der Bedeckungsabhängigkeiten aufgetragen: $\chi_s^{(2)} \propto \sqrt{I^{2\omega}}$. Kann die Bedeckungsabhängigkeit von $\chi_s^{(2)}$ kalibriert werden, kann bei bekanntem Teilchenfluss Φ über die Steigung von $\chi_s^{(2)}(t)$ eine Absättigungsrate der dangling bonds und damit ein Haftkoeffizient s bestimmt werden:

$$s = \frac{1}{\alpha \chi_{s,0}^{(2)} \Phi} \frac{\Delta \chi_s^{(2)}}{\Delta t} \quad (2.15)$$

Kapitel 3

Experimentelles

Der apparative Aufbau für die in dieser Arbeit vorgestellten Molekularstrahlexperimente soll in diesem Kapitel vorgestellt werden. Zuerst wird die Vakuumkammer samt Komponenten zur Oberflächen- und Gasanalyse vorgestellt. Dann wird gesondert auf die experimentelle Umsetzung der Molekularstrahlerzeugung- und charakterisierung eingegangen. Nachdem der optische Aufbau zur Messung der Erzeugung des frequenzverdoppelten Lichts gezeigt wurde, wird die Präparation der Si(001)-Oberfläche vorgestellt. Der erstmalige Aufbau und die Dimensionierung der Ultrahochvakuumanlage wurde in Referenz [108] vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit und der vorhergegangenen Masterarbeit [109] wurde die Vakuumanlage, beziehungsweise das Gesamtexperiment erweitert und aufgewertet. Deshalb sei an dieser Stelle zur Beschreibung des experimentellen Aufbaus zusätzlich auf die Arbeiten aus Referenz [108] und [109] verwiesen, an die Teile dieses Kapitels angelehnt sind.

3.1 Vakuumsystem

Der Aufbau der Vakuumkammern samt Dosiersystem ist in Abbildung 3.1 und eine detailliertere Darstellung der Instrumentenausstattung in Abbildung 3.2 gezeigt. Das Kammer-System besteht aus vier differentiell gepumpten Kammern (CH1 bis 4). Grund für die Verwendung von diesem Kammer-System liegt in den großen Druckunterschieden die realisiert werden müssen, um Untersuchungen an Oberflächen mit einem Molekularstrahl zu ermöglichen. Bei der Erzeugung von Molekularstrahlen fallen große Mengen Gas durch die Expansion aus einer Düse in die Vakuumumgebung an. Dadurch steigt, trotz großen Pumpleistungen von Turbomolekularpumpen, der Druck um einige Größenordnungen an. Für die Untersuchung von sauberen Oberflächen sind jedoch niedrige Hintergrunddrücke notwendig, um die mit hohen Drücken einhergehende ungewollte Oberflächenbedeckung zu verhindern. Um die Bedingung eines niedrigen Drucks am Ort der Probe und den Umstand des hohen Drucks am Ort der Strahlerzeugung zu vereinen, kann ein kaskadierter Aufbau von mehreren Vakuumkammern verwendet werden. Diese Kammern werden separat gepumpt, der Vakuumleitwert zwischen den Kammern ist klein. Dadurch liegen mit steigendem Abstand zum Ort der Strahlerzeugung immer niedrigere Drücke vor. Der Basisdruck am Ort der Strah-

lerzeugung (Kammer 1, CH1) stieg in den vorgestellten Experimenten bei Betrieb mit reinen Gasen (ohne seeded beam) von $p_1 = 10^{-10}$ mbar auf $p_1 = 10^{-6}$ mbar. Am Ort der Probe (Kammer 4, CH4) konnte durch das kaskadierte Kammersystem ein Druckanstieg von $p_4 \leq 3 \times 10^{-11}$ mbar auf nur $p_4 \leq 5 \times 10^{-10}$ mbar realisiert werden.

Die größte Gaslast ist in Kammer 1 zu bewältigen, da hier der Molekularstrahl erzeugt wird und durch die Verwendung eines Skimmers nur ein kleiner Teil der Gesamtgasmenge an die weiteren Kammern weitergegeben wird (genauere Beschreibung zur Strahlerzeugung in Abschnitt 3.2). Dadurch ist auch die große Pumpleistung der verwendeten Turbopumpe TP1 begründet (TPU 2301 P, Saugvermögen $S=1800$ l/s, Fa. PFEIFFER). Kammer 2 und 3 sind mit je einer Turbopumpe (TMU 521 YP, Saugvermögen $S=510$ l/s, Fa. PFEIFFER) ausgestattet. Kammer 2 enthält wichtige Komponenten zur Strahlcharakterisierung (Chopper) und zur Verwendung des King-and-Wells-Verfahrens (Shutter 1) während Kammer 3 lediglich eine differentielle Pumpstufe darstellt. In der Messkammer (Kammer 4, CH4) befindet sich die Probe, gehalten an einem Badkryostaten, sowie eine Vielzahl an Standardmessinstrumenten. Dazu zählt eine Einheit zur Analyse der Struktur (LEED, Fa. OMICRON) und zur chemischen Reinheit (Auger-Elektronen-Spektrometer, Fa. VARIAN Model 981-2607) der Si-Oberfläche. Über das Quadrupolmassenspektrometer (Fa. BALZERS, Model QMS125) wurden alle King-and-Wells-Experimente sowie die Flugzeitspektroskopie durchgeführt. Kammer 4 wurde durch eine Turbopumpe (TMU 521 YP, Saugvermögen $S=510$ l/s, Fa. PFEIFFER) und eine Kryopumpe (CP, ICP 200, Saugvermögen $S=1500$ l/s, Fa. EBARA) gepumpt. Zur Verbesserung des Kompressionsverhältnisses bei TP3 und TP4 ist eine weitere Turbopumpe (TP5, TMU 071, Saugvermögen $S=59$ l/s, Fa. PFEIFFER) vorgeschaltet. TP5 pumpt zudem die Drehdurchführung des Manipulators.

3.2 Molekularstrahlerzeugung- und charakterisierung

In diesem Abschnitt soll die experimentelle Umsetzung der Molekularstrahlerzeugung, dessen Charakterisierung und die King-and-Wells-Methode vorgestellt werden.

3.2.1 Molekularstrahlerzeugung

Wie in Abschnitt 2.4 und 3.1 beschrieben, wird für die Molekularstrahlerzeugung Gas unter hohem Druck durch eine kleine Öffnung in eine Vakuumumgebung expandiert. Der Aufbau der Düsenkonstruktion ist in Abbildung 3.3 skizziert. Die Öffnung der Düse bestimmt maßgeblich den Teilchenfluss, hat aber auch Einfluss auf andere wichtige Strahlparameter wie das Geschwindigkeitsverhältnis. Die eigentliche Düse besteht aus einer Öffnung mit einem Durchmesser von ca. $100 \mu\text{m}$ im Fall der

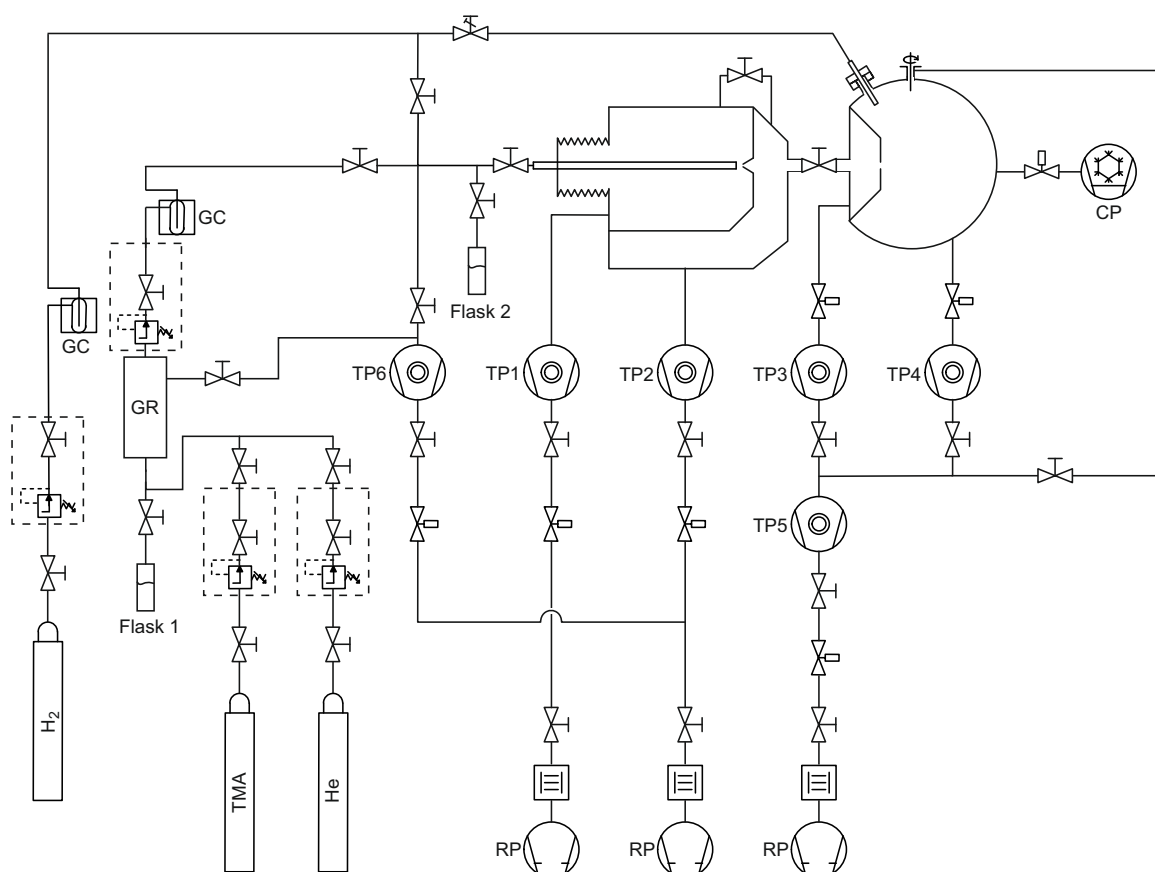


Abb. 3.1: Plan der Gesamtanlage mit vakuumtechnisch relevanten Komponenten. Nach Referenz [108, 109].

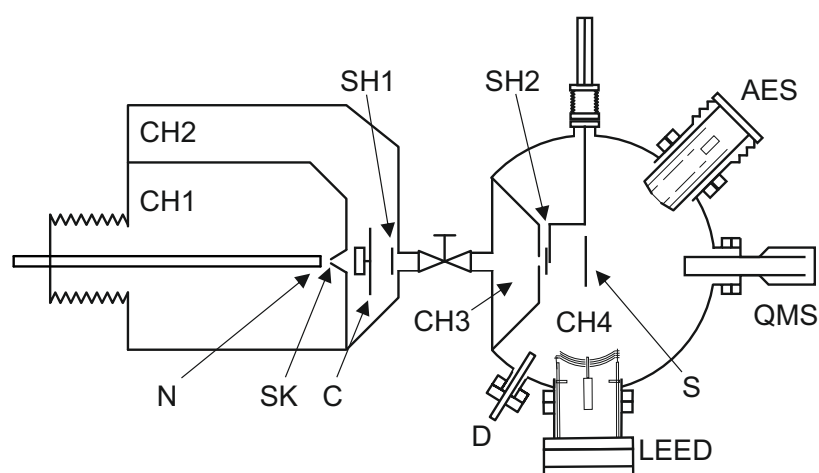


Abb. 3.2: Ausstattung der vier Vakuumkammern. Alle Bezeichnungen werden in Tabelle 3.1 erläutert. Nach Referenz [109].

TP1	Turbopumpe (Saugvermögen 1800 l/s)
TP2,3,4	Turbopumpe (Saugvermögen 510 l/s)
TP5	Turbopumpe (Saugvermögen 59 l/s)
TP6	Turbopumpe (Saugvermögen 450 l/s)
CP	Kryopumpe (Saugvermögen 1500 l/s)
RP	Rootspumpe (Vorvakuum)
GR	Gasreservoir
Flask1,2	Flakon (THF, Cyclooctin)
GC	Kühlfalle
CH1,2,3,4	Kammer 1-4
D	Doser
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
AES	Auger-Elektronen-Spektrometer
C	Chopper
N	Düse
SK	Skimmer
S	Probe
SH1,2	Shutter 1&2

Tab. 3.1: Legende zu Abbildung 3.1 und 3.2. Alle Angaben zum Saugvermögen sind auf N₂ bezogen.

THF-Untersuchungen, beziehungsweise 50 μm im Fall der TMA-Untersuchungen, sitzt seitlichen an einem 10 cm langen Molybdänröhrchen mit einer Wandstärke von 300 μm . Die Röhrchen wurden im Fall der 50 μm -Öffnung über die Firma GOODFELLOW bezogen und die Düsenöffnung durch die Firma UNIMED mittels Erodierung geschaffen. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden nur Molekularstrahlen mit ungeheizter Düse erzeugt.

Die Gaszufuhr zur Strahlerzeugung wurde auf unterschiedliche Weise realisiert. Für die Gase THF und TMA wurde zuerst eine Gasmenge im Gasreservoir GR (siehe Abbildung 3.1) vorbereitet. Dies dient der Gewährleistung gleichbleibender Staudrücke und damit Teilchenflüsse Φ in Richtung Probe, da so das Verhältnis aus Gesamtgasmenge zu verbrauchter Gasmenge über lange Betriebszeiten sehr groß ist. Bevor das Gasreservoir befüllt werden kann, muss sichergestellt sein, dass es frei von Fremdgasen ist; dies geschieht über Abpumpen durch Turbopumpe 6 (TP6). Da THF bei Normalbedingungen flüssig vorliegt (Dampfdruck 173 mbar), wird es in einem Flakon (Flask 1) an das Gasreservoir angeschlossen und anschließend in das Volumen des Gasreservoirs (ca. 5 l) verdampft. Das hier verwendete THF wurde von der Arbeitsgruppe Koert (FB Chemie, Universität Marburg) bereitgestellt und dort mittels Natrium und Benzophenon dehydriert und anschließend destilliert. TMA hat bei Normalbedingungen einen Dampfdruck von 1887 mbar und kann kommerziell in Gas-

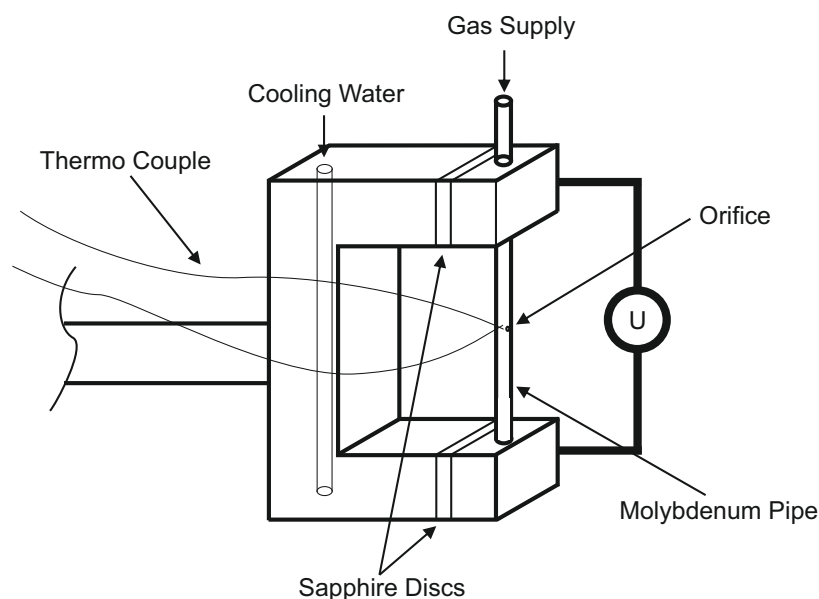


Abb. 3.3: Aufbau der Düsenkonstruktion. Durch Direktstromheizen kann das Molybdänröhrchen auf eine gewünschte Temperatur gebracht werden. Saphirplatten sorgen für eine elektrische Isolation, gleichzeitig aber für gute thermische Ankopplung zur Wärmeabfuhr über die Basis (links). Nach Referenz [108].

flaschen erworben werden. Das hier verwendete TMA hat eine Reinheit von 99.5 % und wurde über die Firma PRAXAIR bezogen.

Für THF und TMA kann das so hergestellte Gasvolumen genutzt werden, um einen Molekularstrahl in der Düsenkammer zu erzeugen. Neben der Nutzung der reinen Gase besteht auch die Möglichkeit der Herstellung von sogenannten „seeded beams“ durch Zugabe von Helium ins Gasreservoir. Bei sukzessiv gesteigerter Heliumbeimischung zur Herstellung dünnerer Gasgemische ist besonders darauf zu achten, dass die Gasdurchmischung zunächst nur im Gasreservoir erfolgt, die Zuleitung bis zur Düse jedoch noch mit Mischungsverhältnissen vorhergegangener Gemische gefüllt ist. Deshalb muss nach Herstellung eines neuen Gasgemisches die Zuleitung zwischen Gasreservoir und Düse mehrfach abgepumpt und wieder befüllt werden. Geschieht dies nicht, besteht die Gefahr, dass sich beim Strahlbetrieb das Mischungsverhältnis und damit die Strahlcharakteristik ändert. Um dies ausschließen zu können, wurde jeweils vor und nach einer Adsorptionsmessreihe eine Strahlcharakterisierung durchgeführt (siehe unten). Im Fall von Cyclooctin wurde ein Flacon (Flask 2) direkt an die Düsenzuleitung angeschlossen, da aufgrund des geringen Dampfdrucks (25 mbar) kein messbarer Molekularstrahl nach Expansion in das Gasreservoir erzeugt werden konnte. Cyclooctin wurde durch die Arbeitsgruppe Koert der Universität Marburg nach Referenz [110] synthetisiert. Besonderes Augenmerk ist auf die Handhabung beim Umfüllen der Flüssigkeiten zu achten, um diese luft- und wasserfrei zu halten,

was durch Umfüllen in Argon-Atmosphäre sichergestellt wurde.

Für alle drei Gase wurde letztendlich der gleichbleibende Teilchenfluss auf die Probe über den gleichbleibenden Druck in der Düsenkammer ständig kontrolliert. Gesteuert wurde dieser Druck über eine teilweise Zuschaltung von Turbopumpe 6 (TP6).

3.2.2 Molekularstrahlcharakterisierung

Die Charakterisierung des Molekularstrahls geschieht im Wesentlichen durch der Bestimmung der mittleren Teilchengeschwindigkeit $\langle v \rangle$, sowie der Breite der Geschwindigkeitsverteilung Δv . Durch die Bestimmung dieser beiden Größen kann dann, zusammen mit der bekannten Molekülmasse m , die mittlere kinetische Energie $\langle E \rangle$ im Molekularstrahl bestimmt werden (siehe Abschnitt 2.4). Die Bestimmung von $\langle v \rangle$ und Δv geschieht über eine Flugzeitmessung (engl.: *time of flight*, TOF). Dafür wird der eigentlich kontinuierliche Molekularstrahl mit einem Chopper in zeitlich begrenzte Pakete zerhackt. Über die bekannte Flugstrecke zwischen Chopper und Ionisationsvolumen des Massenspektrometers (QMS) können über die gemessenen Flugzeiten, die Geschwindigkeiten, beziehungsweise die Geschwindigkeitsverteilungen innerhalb der Pakete bestimmt werden. Das Messprinzip ist in Abbildung 3.4 skizziert. Der Chopper erzeugt Strahlpakete mit einer Länge von $\Delta t = 15 \mu\text{s}$, bedingt durch Drehzahl und Schlitzbreite. Über eine Lichtschranke, die sich 90° versetzt zur Strahlposition befindet, wird zeitgleich zur Paketerzeugung ein TTL-Puls generiert, der als Startsignal für die Zähl Elektronik (Multi-Channel Scaler, Model Fast MCS 7880, Fa. FAST COMTECH) dient. Kommt das Strahlpaket nach der Flugstrecke von $s = 0.4205 \text{ m}$ am QMS an, wird es im Ionisationsvolumen (hier eine Gitterionenquelle) ionisiert, durchläuft den Quadrupol und wird über den Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) verstärkt. Die so generierten zählbaren Ereignisse (Einzelpulse) werden mittels eines Vorverstärkers nochmals verstärkt und dann zur Rauschunterdrückung über einen Diskriminator an die Zähl Elektronik (Multi-Channel Scaler) weitergegeben. Über einen Mess-PC wird der Multi-Channel Scaler ausgelesen und alle Messdurchläufe (jeweils gestartet durch das TTL-Signal des Choppers) aufaddiert. Der Multi-Channel Scaler verfügt über 4096 Kanäle mit einer minimalen Kanalbreite von $0.2 \mu\text{s}$.

Je ein Beispiel eines so aufgenommenen Flugzeitspektrums für THF und TMA sind in Abbildung 3.5 gezeigt. Die Flugzeitverteilung hängt neben der physikalisch bedingten Molekülgeschwindigkeit zusätzlich von weiteren Faktoren ab. Dazu zählt die Startbreite- und form des Strahlpakets und die Flugzeit im Quadrupol des Massenspektrometers. In Anbetracht der gemessenen Gesamtflugzeit und Breite der Verteilung, ist die Startbreite des Strahlpakets mit der Öffnungszeit des Choppers von ca. $15 \mu\text{s}$ sehr kurz; auch die Transmissionsfunktion des QMS kann vernachlässigt werden. Die Flugzeit im Quadrupol Δt_{quad} ist im Wesentlichen durch die Länge des Quadru-

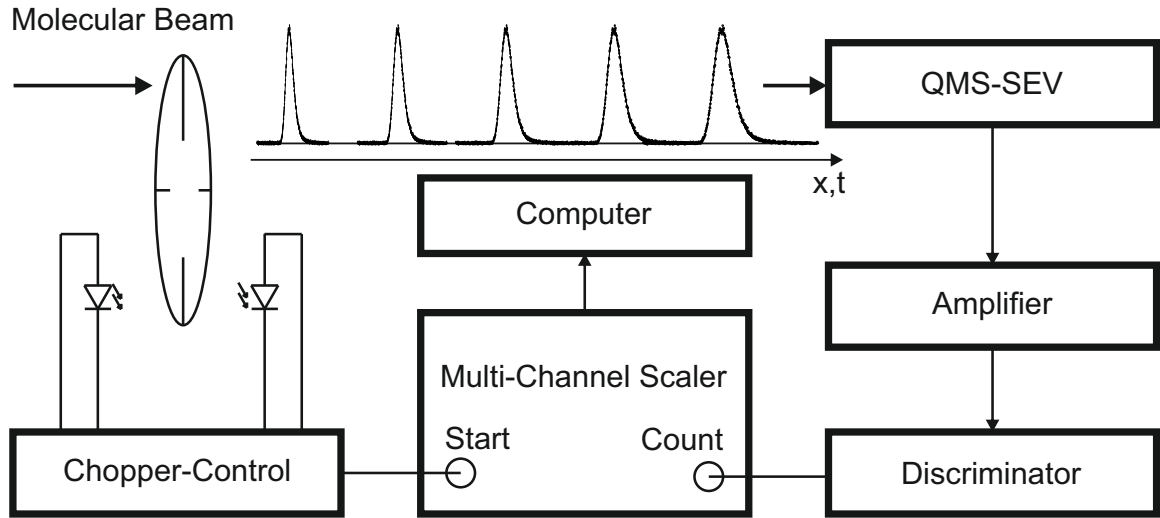


Abb. 3.4: Schematische Darstellung zur Flugzeitmessung. Das Chopper-Rad zerteilt den kontinuierlichen Molekularstrahl in Pakete und gibt gleichzeitig über eine Lichtschranke das Startsignal für die zeitaufgelöste Messung des Multi-Channel Scalers.

pols $s_{\text{quad}} = 0.142 \text{ m}$, die angelegte Feldachsenspannung $U = 12 \text{ V}$, sowie die Masse m und Ladung q der Ionen gegeben:

$$\Delta t_{\text{quad}} = \sqrt{\frac{ms_{\text{quad}}^2}{2qU}} \quad (3.1)$$

Es ergibt sich für einfach ionisierte Moleküle eine Flugzeit von $t_{\text{quad}} = 22.7 \mu\text{s}$ für TMA und $t_{\text{quad}} = 19.1 \mu\text{s}$ ¹ für THF. Damit sind beide Flugzeiten im Quadrupol klein gegen die bestimmten Gesamtflugzeiten und die Breite der Verteilung.

Abbildung 3.6 zeigt die Fragmentierungsstruktur aller drei untersuchten Moleküle, aufgenommen bei direkter Einstrahlung in die Gitterionenquelle des Massenspektrometers unter Auflösung der Einzelmassen. Es bilden sich Fragmentgruppen aus, was genutzt werden kann um gezielt das Messsignal auf Kosten der Massenauflösung zu vergrößern. Für die Messungen der Flugzeitspektren oder der King-and-Wells-Kurven ist eine gute Massenauflösung nachrangig, da lediglich der Signalbeitrag des Molekularstrahls von restlichen Beiträgen, wie zum Beispiel durch Restgase (Stickstoff, Wasser etc.) getrennt werden soll. Deshalb wurde die Massenauflösung des QMS so gewählt, dass jeweils die intensivste Gruppe, die eindeutig Molekülen aus dem Molekularstrahl zugeordnet werden kann, als Ganzes erfasst wird und noch von benachbarten Gruppen unterschieden werden kann. Für Cyclooctin konnte kein für Flugzeitspektren verwertbares, zeitabhängiges Signal detektiert werden. Auch bei gewöhnlichem Strahlbetrieb stellte sich in der Messkammer kein ausreichend hoher Druckunterschied

¹ THF wurde anhand seiner intensivsten Fragmentgruppe um $m = 42 \text{ u}$ charakterisiert, hat also ein noch kürzere Flugzeit im Quadrupol als das um $m = 59 \text{ u}$ gemessene TMA.

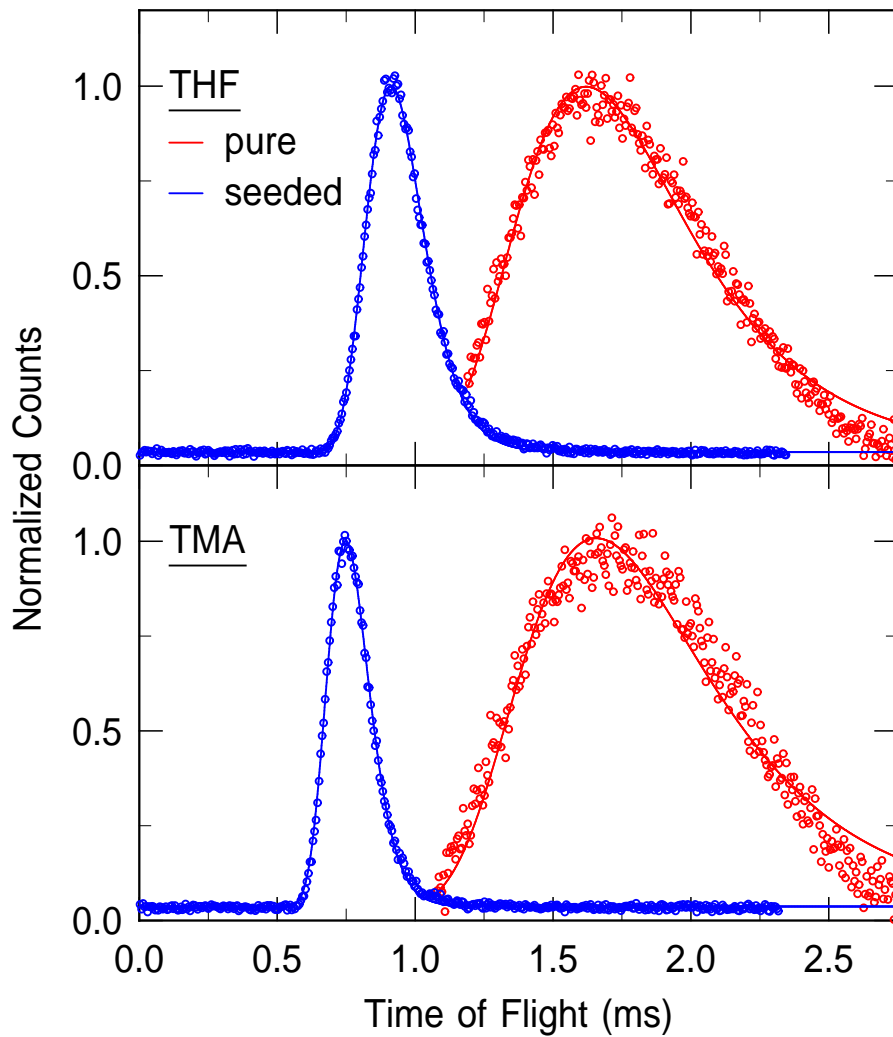


Abb. 3.5: Beispiele für Flugzeitspektren für THF und TMA, jeweils bei reinem Gas (rot) und Verwendung verdünnter Gasgemische (seeded beam, blau). Deutlich ist der Übergang auf die schmalere Flugzeitverteilung zu sehen. Über einen Fit (farbige Linie) erhält man die Flugzeitverteilung, über die dann die Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$ beziehungsweise die mittlere kinetische Energie $\langle E \rangle$ bestimmt werden kann (siehe Gleichung 2.8 in Abschnitt 2.4). Für die gezeigten Flugzeitspektren ergibt sich für: Reines THF: $\langle v \rangle = 427$ m/s, $\langle E \rangle = 103$ meV, $S = 2.9$; Verdünntes THF: $\langle v \rangle = 845$ m/s, $\langle E \rangle = 309$ meV, $S = 5.9$; Reines TMA: $\langle v \rangle = 401$ m/s, $\langle E \rangle = 81$ meV, $S = 2.6$; Verdünntes TMA: $\langle v \rangle = 1054$ m/s, $\langle E \rangle = 373$ meV, $S = 6.8$

ein, der für eine Messung über das King-and-Wells-Verfahren notwendig ist. Für beide Beobachtungen kann der sehr geringe Dampfdruck des Cyclooctins von nur 25 mbar und die damit verbundene kleine Strahlintensität sowie zusätzlich die hohe Reaktivität von Cyclooctin, wahrscheinlich auch mit den Kammerwänden, genannt werden.

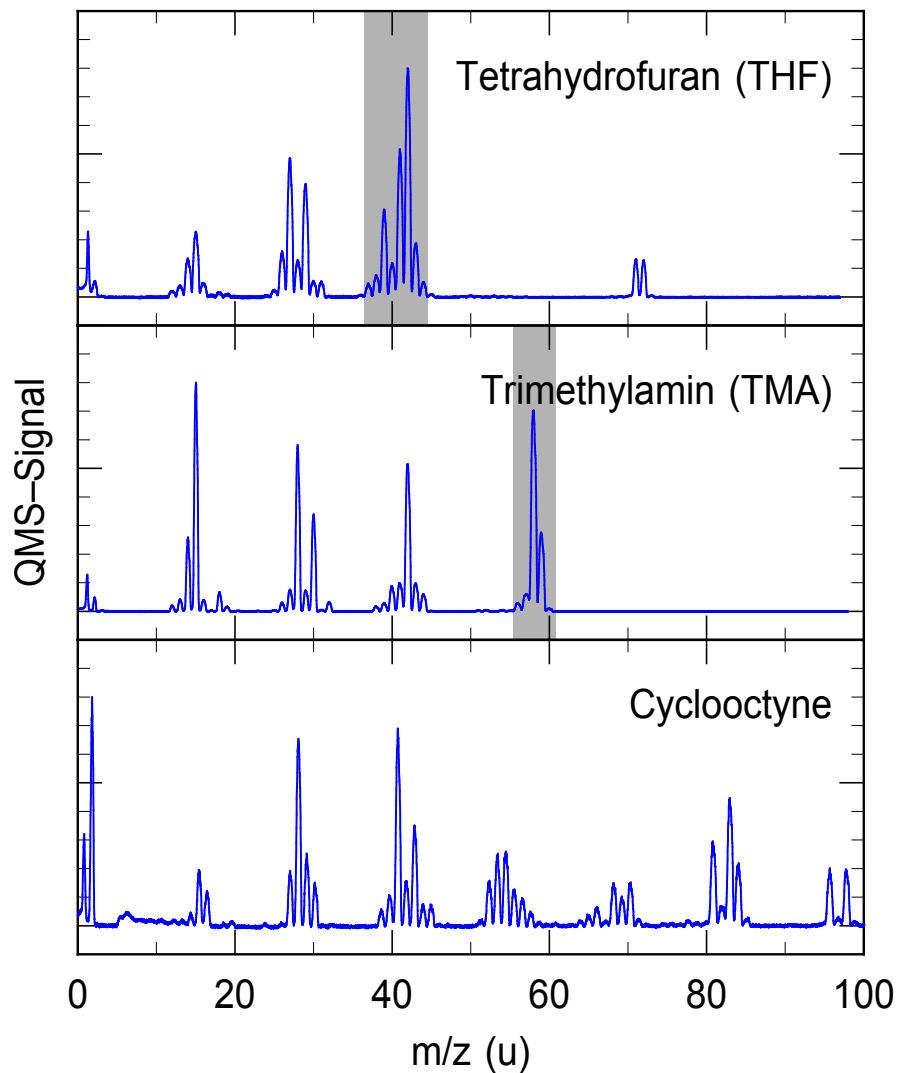


Abb. 3.6: Massenfragmentierung der drei Untersuchten Moleküle bei direkter Einstrahlung des Molekularstrahls in das Ionisationsvolumen des Massenspektrometers. Für die eigentliche Messung der Flugzeitspektren (TOF) und der King-and-Wells-Kurven wurde die Massenauflösung zu Gunsten eines größeren Signals bewusst verringert. Die dadurch zum Signal beitragenden Bereiche sind grau hinterlegt. Die Massen der intakten Moleküle sind: $m_{\text{THF}} = 72 \text{ u}$, $m_{\text{TMA}} = 59 \text{ u}$ und $m_{\text{Cyclooctin}} = 108 \text{ u}$. Intaktes Cyclooctin ist durch den begrenzten Messbereich des QMS nicht erfasst. Alle Spektren sind auf die jeweilige höchste Intensität normiert.

3.3 King-and-Wells-Methode

Die King-and-Wells-Methode ist die für diese Arbeit wichtigste Methode zur Bestimmung von Haftkoeffizienten s zwischen Adsorbaten und der Siliziumoberfläche. Im folgenden Abschnitt soll zunächst das Prinzip der King-and-Wells-Methode vorgestellt werden, bevor dann auf dessen technische Umsetzung eingegangen wird.

3.3.1 Prinzip der King-and-Wells-Methode

Die Bestimmung von Haftkoeffizienten s spielt im Allgemeinen, insbesondere aber auch für diese Arbeit, eine zentrale Rolle für die Beschreibung von Adsorptionsdynamiken auf Oberflächen. Durch eine Vielzahl an unterschiedlichen Parametern kann der Haftkoeffizient s beeinflusst werden. Dazu zählen zum Beispiel strukturelle Veränderungen der Probe, eventuelle Vorbedeckung, die energetische Anregung der auftretenden Teilchen, der Auftreffwinkel oder die Oberflächentemperatur. Der Haftkoeffizient s eines Adsorbats auf einer Oberfläche beschreibt das Verhältnis aus auf der Oberfläche haftender Teilchen n zur insgesamt angebotenen Teilchenmenge n_0 : $s = n/n_0$. Dabei wird häufig die Menge der adsorbierten Teilchen im nachhinein durch integrative Methoden wie zum Beispiel XPS, FTIR, Auger-Elektronenspektroskopie (engl.: *auger electron spectroscopy*, AES), temperaturprogrammierte Desorption (engl.: *temperature programmed desorption*, TPD) oder statistische Methoden wie STM bestimmt. Der Haftkoeffizient s kann jedoch auch *dynamisch* als Verhältnis aus reflektiertem Teilchenfluss Φ zum Gesamtteilchenfluss Φ_0 auf die Probe bestimmt werden: $s = 1 - \frac{\Phi}{\Phi_0}$.

D.A. King und M.G. Wells demonstrierten 1972 dazu einen Aufbau, bei dem ein kollimierter Molekularstrahl auf eine reaktive Probenoberfläche gerichtet wurde [111]. Durch die Messung des Hintergrunddrucks in der Messkammer konnten sie zeigen, dass dabei nur ein Teil des Teilchenflusses des Molekularstrahls reflektiert wurde, was sie mit einer teilweisen Bindung des Gesamtflusses begründeten. Abbildung 3.7 zeigt das Prinzip der King-and-Wells-Methode: Bei t_0 wird eine Oberfläche einem Teilchenfluss ausgesetzt. Findet keine Haftung statt (links), wird der gesamte Teilchenfluss reflektiert und es ist keine Änderung im Hintergrunddruck messbar. Ist die Oberfläche jedoch reaktiv (rechts), ist zum Zeitpunkt t_0 ein Einbruch des Hintergrunddrucks Δp messbar der als proportional zum Haftkoeffizienten s angesehen werden kann. Randbedingung hierfür ist eine konstante Pumpleistung in der Messkammer. Im weiteren Verlauf des Beispiels ist ein Anstieg des Hintergrunddrucks zu beobachten, der gleichbedeutend mit einem Abfall des Haftkoeffizienten s ist. Findet keine Haftung mehr statt, kehrt der Hintergrunddruck wieder auf dem Anfangsniveau p_0 zurück. Da die King-and-Wells-Methode auf der Messung des Hintergrunddrucks beruht, ist die Anwendung auf die Untersuchungen von großen Haftkoeffizienten ($s \geq 5\%$) beschränkt. Der Vorteil der Methode liegt in der Tatsache, dass die Entwicklung des Haftkoeffizienten kontinuierlich mit steigender Teilchenexposition ohne schrittweise Adsorption beobachtet werden kann, wodurch sich das King-and-Wells-Verfahren von vielen anderen Messmethoden abhebt. Auch ist eine Bestimmung von Haftkoeffizienten ohne eine Strahlkalibrierung möglich, da lediglich relative Teilchenflüsse bestimmt werden. Die King-and-Wells-Methode ist heute gut etabliert und kommt aufgrund der direkten Bestimmung von Haftkoeffizienten oft zum Einsatz.

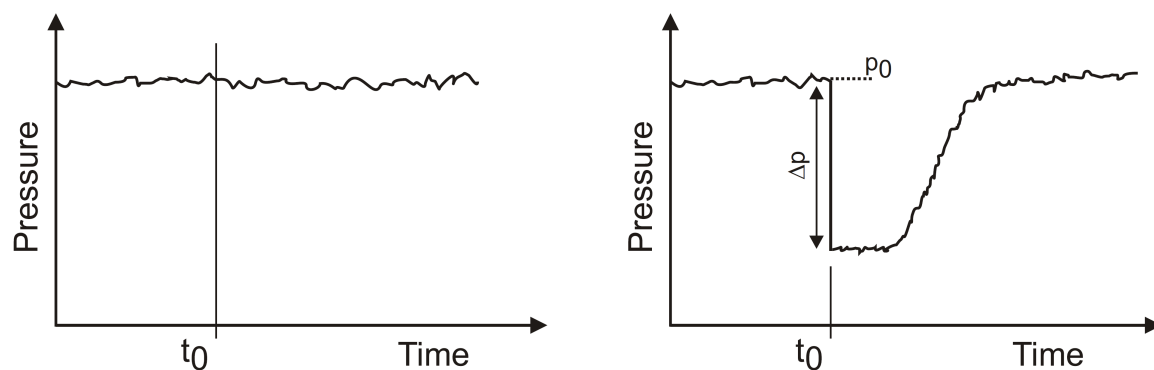


Abb. 3.7: Prinzip der King-and-Wells-Methode [111]. Der Hintergrunddruck p wird gemessen, während eine Probenoberfläche zum Zeitpunkt t_0 einem Teilchenfluss ausgesetzt wird. Links: Im Fall einer nicht-reaktiven Probe wird der gesamte Teilchenfluss reflektiert und es ist keine Veränderung im Hintergrunddruck zu beobachten. Rechts: Im Fall einer reaktiven Probe wird nur ein Teil des Flusses reflektiert, da ein Teil auf der Oberfläche gebunden wird. Dies äußert sich in einem zeitweisen Abfall des Hintergrunddrucks, bis die Oberfläche nicht mehr reaktiv ist und der gesamte Teilchenfluss wieder reflektiert wird. Über den Abfall des Hintergrunddrucks Δp kann auf den Haftkoeffizienten $s(t)$ geschlossen werden. Abbildung aus Referenz [109].

3.3.2 Technische Realisierung der King-and-Wells-Methode

Die apparative Ausführung der King-and-Wells-Methode besteht im vorliegenden Aufbau neben dem Massenspektrometer und der Probe aus zwei Shuttern (SH1, SH2, siehe Abbildung 3.2) entlang der Molekularstrahlachse, die den Strahl vollständig blockieren können. Shutter 1 hat eine Breite von 1.5 cm und befindet sich in Kammer 2. Er verhindert, dass der kontinuierlich laufende Molekularstrahl die Messkammer (CH4) erreicht. Shutter 2 befindet sich strahlabwärts in der Messkammer (CH4) vor der Probe und besteht aus einem Stahlplättchen mit 2 cm Durchmesser. Damit sind beide Shutter wesentlich größer als der Molekularstrahldurchmesser (ca 7 mm auf Höhe von Shutter 2). Das Öffnungsverhalten der Shutter sollte eine möglichst geringe Rolle spielen, weshalb ein schnelles und reproduzierbares Öffnen und Schließen, besonders von Shutter 2, erstrebenswert ist. Durch den pneumatischen Betrieb von SH2 ist dies gewährleistet; die Hubstrecke von 5 cm legt Shutter 2 in weniger als 200 ms zurück, was deutlich unter der typischen Zeitskala des Experiments liegt. Die für King-and-Wells-Messungen verwendeten Proben bestehen aus einem rechteckigen Siliziumstreifen mit einer Höhe, beziehungsweise Breite von $11 \times 60 \text{ mm}^2$. Die Probe befindet sich 32 cm strahlabwärts von der Düse und ist so positioniert, dass sie zentrisch vom Molekularstrahl getroffen wird. Mit der Höhe von 11 mm blockiert sie den Molekularstrahl, der am Ort der Probe einen Durchmesser von 10 mm hat, vollständig. Diese Tatsache ist wichtig, da so sichergestellt werden kann, dass das Massenspektrometer

(15 cm hinter der Probe) nie einen direkten Einfall des Molekularstrahls erfasst. Damit kann jeglicher Anstieg im QMS-Signal während der Exposition einer Strahlreflexion von der Probe zugeordnet werden. Alle in dieser Arbeit durchgeführten Molekularstrahllexperimente wurden unter senkrechtem Einfall auf die Probe durchgeführt.

Der Ablauf der King-and-Wells-Messung ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Zur Vereinfachung sind links nur für die Messung relevante Teile des Vakuumsystems dargestellt. Rechts ist schematisch ein idealisierter Signalverlauf des Massenspektrometers in der Messkammer gezeigt. Vor Beginn des Haftexperiments wird der Molekularstrahl am Erreichen der Messkammer durch den in Kammer 2 angebrachten Shutter 1 gehindert. Ein kleiner Anteil des Gases erreicht trotzdem effusiv die Messkammer. Diese Anfangsstellung ist in Abbildung 3.8a) gezeigt. Der effusive Druckanstieg trägt nur in vernachlässigbarer Weise zur Bedeckung der Probenoberfläche bei. Anschließend wird Shutter 1 aus dem Molekularstrahl gezogen, wodurch dieser die Messkammer erreicht. Da der Molekularstrahl zunächst auf den inerten Shutter 2 trifft, wird der gesamte Teilchenfluss reflektiert wodurch der Hintergrunddruck beziehungsweise das QMS-Signal in der Messkammer deutlich ansteigt (3.8b)). Wird Shutter 2 ebenfalls aus dem Strahl gezogen, erreicht dieser die Probenoberfläche. Je nach Reaktivität der Oberfläche wird ein Teil des Teilchenflusses auf der Oberfläche gebunden (Abbildung 3.8c)) wodurch der Hintergrunddruck und damit das QMS-Signal in der Messkammer abfällt. Wie in Abschnitt 3.3.1 eingeführt, ist dieser Druckabfall proportional zum Haftkoeffizienten s . Bei steigender Strahlexposition nimmt die Reflexion wieder zu, wenn zum Beispiel eine Maximalbedeckung auf der Probe erreicht wird. Ist die Probe nicht mehr reaktiv, wird der gesamte Teilchenfluss von der Probe reflektiert und das QMS-Signal erreicht das selbe Niveau wie bei Strahlblockade durch Shutter 2. Um einen reproduzierbaren Messablauf zu gewährleisten, wurde der pneumatisch betätigte Shutter 2 über den Messrechner gesteuert. Dafür wird das Öffnen von Shutter 1 elektronisch registriert und im Anschluss nach einer gewählten Wartezeit Shutter 2 automatisch geöffnet.

Die Auswertung der Haftkoeffizienten $s(t)$ ist aufgrund der vollständigen Reflexion des Molekularstrahls von der Probe durch die relativen Unterschiede des QMS-Signals vor und während der Probenexposition möglich ohne dass eine Kenntnis der absoluten Flüsse erforderlich ist. Für die Ermittlung von Haftkoeffizienten $s(t)$ wird das QMS-Signal $p_{\text{QMS}}(t)$ nach Öffnen von Shutter 2 zum Signal vor Öffnen von Shutter 2 ($p_{\text{QMS,eq}}$), in Relation gesetzt (Abbildung 3.9). Es gilt:

$$s(t) = \frac{p_{\text{QMS,eq}} - p_{\text{QMS}}(t)}{p_{\text{QMS,eq}} - p_{\text{QMS,b}}} \quad (3.2)$$

mit $p_{\text{QMS,b}}$ dem Hintergrunddruck vor Öffnen von Shutter 1. Der Anfangshaftkoeffizient s_0 ergibt sich durch Bestimmung des Druck $p_{\text{QMS,0}}$, direkt nach Öffnung von Shutter 2. Durch die Integration des Haftkoeffizienten $s(t)$ über die Expositionszeit

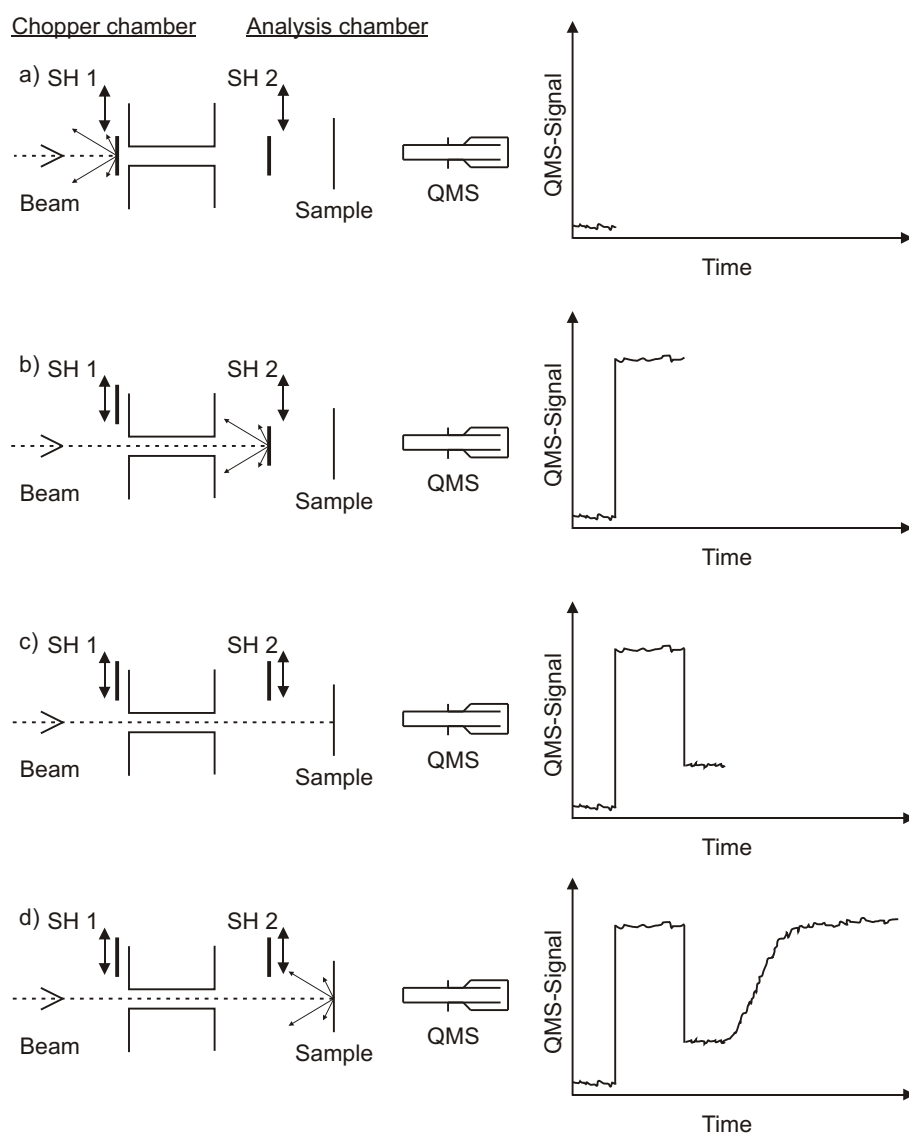


Abb. 3.8: Schematisch dargestellter Ablauf einer King-and-Wells-Messung nach Referenz [109]. Es sind die relevanten Komponenten wie Probe und Massenspektrometer (QMS), sowie die beiden Shutter in den jeweiligen Stellungen eingezeichnet. Rechts im Bild ist der Verlauf des QMS-Signals zu den jeweiligen Zeitpunkten dargestellt. a) Vor Beginn des Haftexperiments wird der Molekularstrahl am Erreichen der Messkammer durch den in Kammer 2 angebrachten Shutter 1 gehindert. b) Nach Öffnung von Shutter 1 trifft der Molekularstrahl zunächst auf Shutter 2 direkt vor der Probe und wird dort reflektiert wodurch der Druck ansteigt. c) Trifft der Molekularstrahl auf die reaktive Probe, wird ein Teil des Molekularstrahls gebunden, was zu einem Druckabfall führt. d) Findet auf der Probenoberfläche keine Haftung mehr statt, wird der Molekularstrahl wieder vollständig reflektiert und der Hintergrunddruck steigt auf das gleiche wie in Situation b) an.

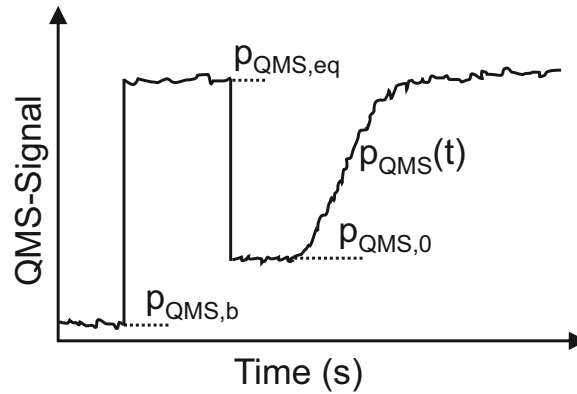


Abb. 3.9: Beispiel zur Auswertung einer idealisierten King-and-Wells-Haftkurve. Über die eingezeichneten QMS-Niveaus vor und während der Probenexposition lässt sich der Haftkoeffizient $s(t)$ über Gleichung 3.2 bestimmen.

t , kann die Bedeckung $\theta(t)$ mit dem konstanten Teilchenfluss Φ berechnet werden:

$$\theta(t) = \Phi \int_{t_0}^t s(t) dt \quad (3.3)$$

da der Teilchenfluss zwar konstant aber nicht quantitativ bestimmt ist, kann Gleichung 3.3 weiter vereinfacht werden und gibt dann ein Maß für die *relative* Bedeckung $\theta^*(t)$:

$$\theta^*(t) = \int_{t_0}^t s(t) dt \quad (3.4)$$

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen treten Beiträge zum QMS-Signal auf, die die Signalverläufe von der hier gezeigten idealisierten Darstellung abweichen lassen. Eine genauere Ausführung ist in den betreffenden Kapiteln 4.1.1 und 5.1.1 zu finden.

3.4 Optischer Aufbau

Der optische Aufbau zur Erzeugung und Messung der zweiten Harmonischen ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Der Ti:Saphir-Kristall erzeugt Licht mit einer Wellenlänge von $\lambda \approx 800 \text{ nm}$ und wird durch einen Neodym:Yttrium-Vanadat-Diodenlaser (Fa. COHERENT, Model Verdi-V5) mit einer kontinuierlichen Leistung von 4 W bei einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$ gepumpt. Durch den Kerr-Linsen Effekt kommt es zur Modenkopplung [112] (engl.: *mode-locking*) wodurch der Ti:Saphir-Oszillator kurze Lichtpulse mit einer Dauer von ca. 60 fs und einer Repetitionsrate von 82 MHz generiert. Eine ausführliche Beschreibung des Lasersystems ist in Referenz [113] zu finden.

Da die Intensität des SH-Lichts $I^{2\omega}$ proportional zum Quadrat der Intensität des einfallenden Lichts I^ω ist, werden die 800 nm-Pulse des Oszillators auf die Proben-

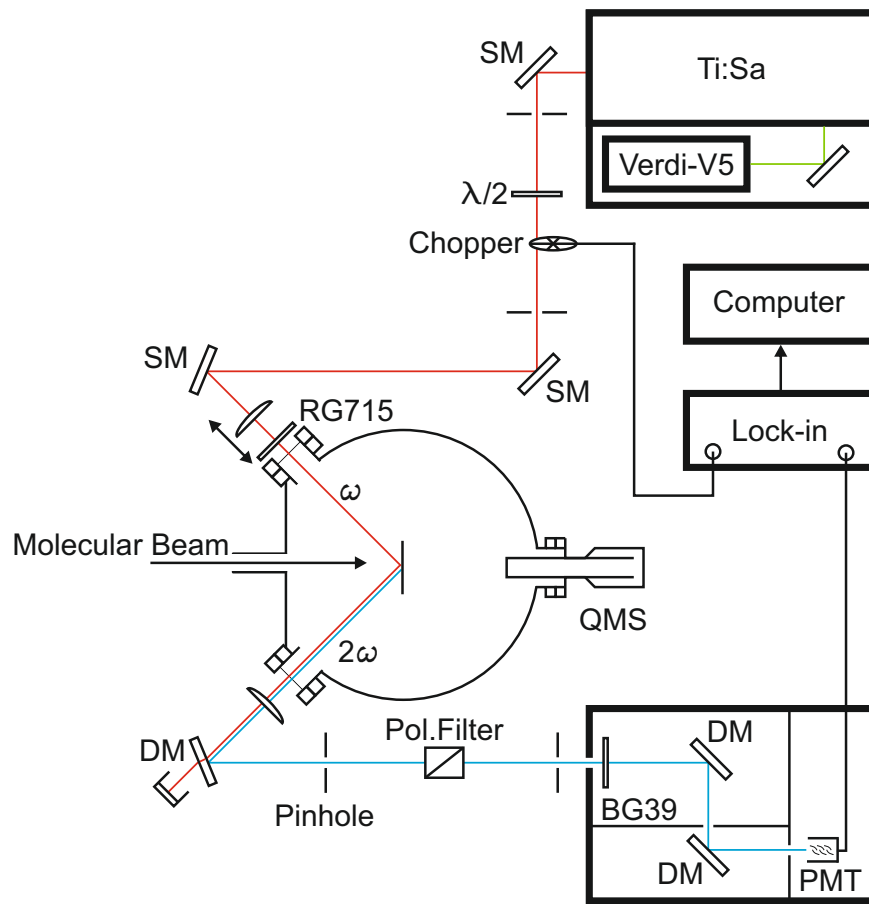


Abb. 3.10: Optischer Aufbau zur Erzeugung und Detektion der zweiten Harmonischen. Die Laserpulse der Fundamentalen ($\lambda = 800 \text{ nm}$) werden durch eine verschiebbare plan-konvex-Linse auf die Probe fokussiert. Das auf der Probe erzeugte Licht mit $\lambda = 400 \text{ nm}$ wird dann durch die Verwendung geeigneter dielektrischer Spiegel (DM) und einen Farbfilter (BG39) von der Fundamentalen separiert. Die Polarisation des Lichts vor der Probe kann durch eine $\lambda/2$ -Platte gedreht und im Detektionsarm durch einen Polarisationsfilter selektiert werden. Die Detektion und Verstärkung des SH-Lichts erfolgt über eine Photo-Multiplier-Tube (PMT). Durch die Modulation des Laserlichts mit einem Chopper kann das so erzeugte Signal mittels Lock-in Verstärker rauscharm aufgenommen werden.

oberfläche fokussiert. Dies geschieht mittels einer außerhalb der Vakuumkammer angebrachten antireflexbeschichtete plan-konvexen Linse mit einer Brennweite von $f = 25 \text{ cm}$ (Fa. THORLABS). Um den Fokuspunkt auf der Probenoberfläche zu optimieren, lässt sich die Fokussierlinse durch einen Linearvershub entlang der Laserstrahlachse verschieben. Für die Detektion des frequenzverdoppelten Lichts wird der divergierende Laserstrahl über eine antireflexbeschichtete plan-konvexe Linse (Fa. THORLABS, $f = 30 \text{ cm}$) auf eine kleine Lochblende (Durchmesser 1 mm) fokussiert. Dies dient der Unterdrückung von Streulicht, das die Vakuumkammer parallel zum SH-Licht verlässt. Zur Separation des SH-Lichts (400 nm) von der Fundamentalen (800 nm),

werden auf der Auskoppelseite des optischen Aufbaus dielektrische Spiegel verwendet, die für 800 nm nicht reflektierend wirken. Insgesamt befinden sich fünf dieser Spiegel im Detektionsarm des Strahlengangs (in Abbildung 3.10 sind nicht alle dieser Spiegel dargestellt). Um eine dennoch auftretende Restintensität mit einer Wellenlänge von 800 nm heraus zu filtern, befindet sich zusätzlich ein Rot-Filter (Fa. SCHOTT, BG39) im Detektionsarm. Vor dem Einkoppelfenster befindet sich ein Blau-Filter (Fa. SCHOTT, RG715) um blaues Licht, das außerhalb der Kammer und nicht durch die Probenoberfläche entstanden ist heraus zu filtern. Um Messungen auf bestimmte Tensorkomponenten der nicht-linearen Suszeptibilität $\chi_s^{(2)}$ zu ermöglichen, kann die Polarisation des Lichts vor der Probe durch eine $\lambda/2$ -Platte gedreht und im Detektionsarm durch einen Polarisationsfilter selektiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das SH-Signal ausschließlich unter der Polarisationskombination (*s-in/p-out*) erzeugt beziehungsweise erfasst.

Die Detektion der SH-Intensität $I^{2\omega}$ geschieht über einen Photomultiplier (Fa. HAMAMATSU, Model H1527P), der bei $\lambda = 400$ nm ein Detektionsmaximum aufweist und mit einer Verstärkerspannung von 1250 V betrieben wird. Das Laserlicht wird mit einem Chopperrad (Frequenz 600 Hz) moduliert und die Signalerfassung über einen Lock-in Verstärker (Fa. STANFORD RESEARCH SYSTEMS, Model SR830) realisiert. Dadurch kann Signal durch einfallendes Fremdlicht aus der Umgebung des zudem abgedunkelten Labors effektiv unterdrückt werden [114]. Die verwendete Zeitkonstante des Lock-in Verstärkers von $\tau = 300$ ms bestimmt dabei die Zeitauflösung der SHG-Experimente.

3.5 Probenpräparation

Für die Adsorptionsexperimente auf Si(001) wird ein Teilstück kommerziell erhältlicher Siliziumwafer (Fa. ACTIVE BUSINESS COMPANY) mit einer Dicke von $525 \mu\text{m}$ mit einem Diamantschneider herausgeschnitten. Die Wafer haben einen Fehlschnitt von $\pm 0.25^\circ$ und einen spezifischen Widerstand von $1 - 10 \Omega\text{cm}$. Bei den hier vorgestellten Molekularstrahlexperimenten wurden Rechtecke mit verschiedenen Abmessungen verwendet: $11 \times 60 \text{ mm}^2$ und $6 \times 40 \text{ mm}^2$. Für die King-and-Wells-Experimente bestimmt der Molekularstrahldurchmesser (10 mm) die minimale Breite der Probe, da eine vollständige Abschattung des Strahls durch die Probe erforderlich ist. Im Fall von Cyclooctin sind keine King-and-Wells-Messungen durchgeführt worden. Deshalb kann dabei auf eine schmalere Probengeometrie zurückgegriffen werden, was Vorteile in der mechanischen Stabilität der Probe, besonders bei sehr hohen Probentemperaturen, mit sich bringt.

Die Rückseite des Waferstücks wird mit einem Diamantschneider vorsichtig angeraut und dann gründlich mechanisch gereinigt, um die Haftung des Klebers für das Thermoelement (Fa. T-E KLEBETECHNIK, Kleber Ultra-Temp 516) zu verbes-

sern. Zunächst wird eine sehr dünne Kleberschicht aufgetragen, was die Risiken einer Metallkontamination des Siliziums minimiert. Auf die bereits trockene dünne Kleberschicht wird dann ein weiterer Klebepunkt aufgebracht in den ein Thermoelement (Typ K, Drahtdurchmesser = 0.125 mm) eingebettet wird. Nach der Trocknung wird der Kleber stufenweise über einige Stunden hinweg bis zu einer Temperatur von ca. 400 °C ausgehärtet.

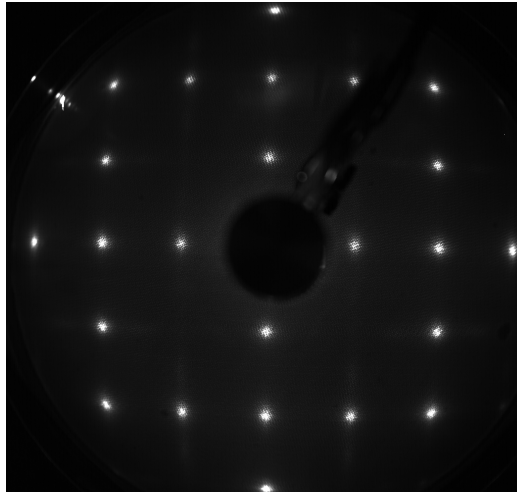


Abb. 3.11: LEED-Aufnahme der zweidomänigen Si(001)-Oberfläche, direkt nach der Oxidentfernung bei einer Elektronenenergie von 95 eV.

Beim Einbau der so vorbereiteten Proben ist auf eine möglichst spannungsfrei Montage zu achten, um Stufenbildung auf der Oberfläche oder ein Brechen der Probe zu verhindern. Dies wird unter anderem durch die Reflexionsform eines von der eingebauten Probe reflektierten Helium-Neon-Lasers überprüft .

Während des Ausheizens der Vakuumkammer, wird die eingebaute Probe samt Probenhalter ausgegast. Dafür wird die Probe auf einer Temperatur von $T_s = 600$ K gehalten. Wenn UHV-Bedingungen erreicht sind, wird der Kryostat mit flüssigem Stickstoff befüllt und die native Oxidschicht der Probenvorderseite durch Direktstromheizen auf $T_s = 1350$ K entfernt. Dies geschieht schrittweise, um Kontaminationen der Oberfläche durch den Probenhalter zu minimieren: Die Heizzyklen mit linearen Temperaturverläufen beginnen bei einer Basistemperatur von $T_s = 600$ K. Die maximale Steigerung der Spitzentemperatur zwischen den Zyklen beträgt nur ca. 50 K und führt dazu, dass der Druck in der Messkammer nie deutlich über 1×10^{-9} mbar steigt; Abkühlraten von $dT/dt = 1.5$ K/s führen dann zu einer bestmöglichen Oberflächenrekonstruktion. Abbildung 3.11 zeigt ein LEED-Muster, das direkt nach der Oxidentfernung aufgenommen wurde. Deutlich ist das Reflexmuster zu sehen, das bei einer (2×1) -Struktur in 2 Domänen, wie sie auf der Si(001)-Oberfläche vorliegen, erwartet wird.

Vor jeder Messung wird die Probe durch einen Heizzyklus auf $T_s = 1100\text{ K}$ von Adsorbat befreit. Im Fall von Cyclooctin wird eine kleinere Probengeometrie verwendet, was ein Heizen auf höhere Maximaltemperaturen zulässt ($T_s = 1500\text{ K}$). Um das Risiko einer Zerstörung der Probe zu minimieren, wird der Heizzyklus unterteilt und die Temperaturen überhalb von $T_s = 1350\text{ K}$ auf kurze Zeiten beschränkt (Flash).

Kapitel 4

Adsorptionsdynamik von Tetrahydrofuran auf Si(001)

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse zur Adsorptionsdynamik von THF ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) auf der Si(001)-Oberfläche vorgestellt werden. Wie bereits in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, adsorbiert THF bei tiefen Temperaturen über eine dative Bindung intakt auf der Si(001) Oberfläche. Bei erhöhten Temperaturen konnte dann unter Aufbrechen der Etherbindung eine Umwandlung in eine kovalent gebundene Adsorptionskonfiguration beobachtet werden [66]. Mit der hier beschriebenen Bestimmung des Haftkoeffizienten s in Abhängigkeit der Proben temperatur T_s und der kinetischen Energie der auftreffenden Moleküle E_{kin} können die Adsorptionsdynamik und damit wichtige Eigenschaften des Adsorptionspfades charakterisiert werden. Die experimentellen Ergebnisse werden dabei im Bild einer Adsorption über einen Zwischenzustand beschrieben und quantitativ analysiert, die Ergebnisse werden zum Schluss mit verwandten Systemen verglichen.

4.1 Experimentelle Ergebnisse

Für die Untersuchung der Adsorptionsdynamik von THF auf Si(001) mittels Molekularstrahlexperimenten wurde auf das King-and-Wells-Verfahren zurückgegriffen, mit dem der Haftkoeffizient s mittels Reflexionsexperimenten bestimmt werden kann [111]. Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, erfolgt die Messung des Hintergrunddrucks massenselektiv mittels eines Quadrupolmassenspektrometers. Deshalb werden im weiteren Verlauf Beobachtungen anhand von Änderungen im QMS-Signal erörtert. Bei den gemessenen QMS-Signalen wurde stets der Untergrund der gewählten Masse abgezogen.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst anhand einer Beispielmessung Störgrößen und Besonderheiten bei den King-and-Wells-Messungen zur Adsorption von THF auf Si(001) beschrieben und diskutiert. Im Anschluss werden die Abhängigkeit der Anfangshaftkoeffizienten s_0 von der Proben temperatur T_s und der kineti-

schen Energie E_{kin} der THF-Moleküle vorgestellt. Zum Schluss wird die Entwicklung der Haftkoeffizienten bei steigender Strahlexposition $s(t)$ und damit steigender Bedeckung $s(\theta^*)$ beschrieben und diskutiert.

4.1.1 Probentemperaturabhängigkeit

Auswertung der King-and-Wells-Kurven

In Abbildung 4.1 ist das QMS-Signal einer King-and-Wells-Messung bei einer Probentemperatur von $T_s = 191$ K gezeigt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s wird die saubere Probenoberfläche dem Molekularstrahl bei konstantem Fluss Φ ausgesetzt. Es ist ein Einbruch des QMS-Signals zu beobachten. Der Einbruch erfolgt zunächst schnell, geht dann aber in einen langsamen Abfall über. Ein Signaleinbruch zeigt, dass Moleküle des Strahls gebunden werden und dadurch nicht mehr zum QMS-Signal beitragen können. Dadurch kann man dem beobachteten Signalverlauf einen Haftkoeffizienten s zuordnen, der zunächst schnell und dann bei weiterer Exposition langsam ansteigt. Allerdings ist es denkbar, dass der beobachtete Signaleinbruch nicht ausschließlich auf die Haftung auf der Probenoberfläche zurückzuführen ist. Einen Hinweis darauf gibt der Signalverlauf, wenn der Strahl wieder abgeschaltet wird, ohne dass er die Probe erreicht. Ein solcher Signalverlauf ist in Abbildung 4.1 ab $t = 0$ s als gestrichelte Kurve eingezeichnet. Es zeigt sich, dass die Signalverläufe bei Probenadsorption und bei Strahlabschaltung sehr ähnlich sind. Zudem fällt auf, dass bei einer Strahlaktivierung, ($t = -40$ s) die Form des Signalanstiegs der Form der Strahlabschaltung ($t = 0$ s) gleicht. Eine solche Beobachtung konnte jedoch bei vergleichbaren Strahlexperimenten in der selben Apparatur bei Untersuchungen anderer Moleküle wie Ethen nicht gemacht werden [9, 109]. Vielmehr stellte sich dort bei Öffnung von Shutter 1 instantan ein Gleichgewicht des QMS-Signals ein.

Durch die beobachtete Verzögerungen im Signalverlauf beim Ein- und Ausschalten des Strahls, ohne Wechselwirkung mit der Probe, ist eine Wechselwirkung der THF-Moleküle mit anderen Oberflächen wie zum Beispiel den Kammerwänden, der Kammerfenster oder dem Kryostaten sehr wahrscheinlich. So kann darum der verzögerte Signalabfall, bei $t = 0$ s mit der Desorption von adsorbiertem THF an den Kammerwänden begründet werden. Findet das eigentliche Haftexperiment auf der Probe statt, verfälscht also der Beitrag durch die Desorption von den Kammerwänden die Messung und muss berücksichtigt werden. Der für die King-and-Wells-Messung beobachtete Einbruch im QMS-Signal wird dabei durch die Desorption von den Kammerwänden überlagert, was zu einem kleineren Einbruch im QMS-Signal und damit auch zu *anscheinend* kleineren Haftkoeffizienten s führt. Ebenso ist der weitere Abfall nach $t = 5$ s im wesentlichen auf diesen Effekt zurückzuführen. Das QMS-Signal während der Adsorption auf der Probenoberfläche ist also eine Überlagerung von zwei Beiträgen: Zum einen des von der Probe reflektierten Anteils des Molekularstrahls und

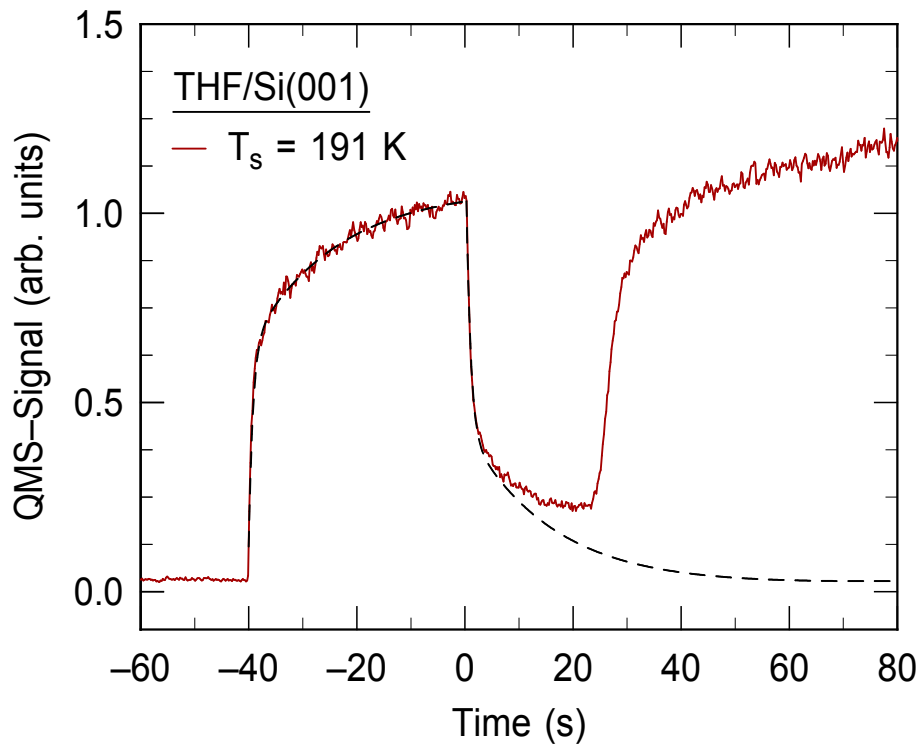


Abb. 4.1: King-and-Wells-Messungen von THF auf Si(001) bei $T_s = 191$ K. Bei $t = -40$ s trifft der Molekularstrahl auf einen Shutter in der Messkammer und ein zuerst schneller, dann langsamer Signalanstieg ist zu beobachten. Bei $t = 0$ s wird die saubere Probenoberfläche dem Molekularstrahl ausgesetzt. Das Signal fällt zuerst schnell, dann langsam ab. Der Signalverlauf bei sprunghafter Abschaltung des Molekularstrahls ist schwarz gestrichelt eingezeichnet.

zum anderen des Beitrags durch Desorption von den Kammerwänden. Bei $t = 25$ s ist ein scharfer Anstieg des QMS-Signals zu beobachten, der dem Erreichen der Maximalbedeckung auf der Probe zugeordnet werden kann. Ähnlich wie zur Zeit $t = -40$ s entspricht dies einem sehr schnellen Anstieg der THF-Konzentration in der Vakuumkammer. Abermals ist hier der Einfluss der Haftung von THF an den Kammerwänden als Ursache für den im weiteren Verlauf verzögerten Anstieg zu beobachten.

Da alle weiteren Beobachtungen im Bild des Haftkoeffizienten s und nicht anhand des QMS-Signals diskutiert werden sollen, wechselt ab hier die Darstellung auf $s(t)$, die durch Normierung, Hintergrundabzug und Inversion des QMS-Signals ermittelt wurde. Abbildung 4.2 zeigt die Auswertung der King-and-Wells-Experimente in dieser Form für drei verschiedene Oberflächentemperaturen T_s als Funktion der Zeit. Ziel der gezeigten Auswertung ist es, den Haftkoeffizienten $s(t)$ ohne eine Verfälschung durch die Beteiligung der Kammerwände („Kammerantwortfunktion“ f_c) zu beschreiben. Dafür wird $s(t)$ (farbig gepunktet) in Überlagerung mit dem Desorptionsbeitrag der Kammerwände f_c (schwarz gestrichelt) an die gemessenen Daten angepasst (blau ge-

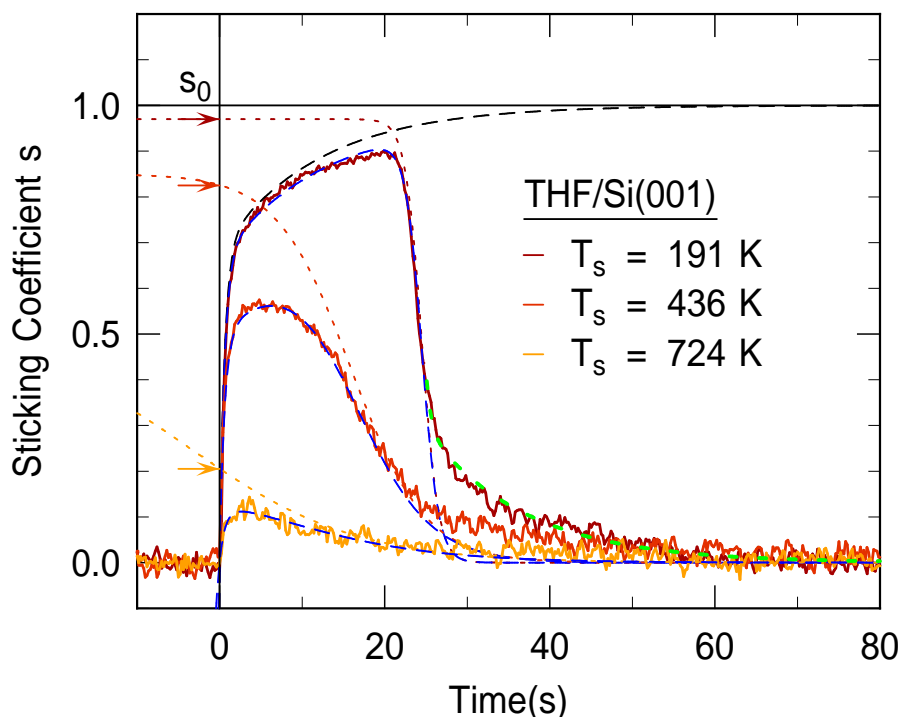


Abb. 4.2: Scheinbarer Haftkoeffizient s als Funktion der Expositionszeit t (Messkurven). Die Modellfunktion für den echten Haftkoeffizienten $s(t)$ (farbig gepunktet) wird unter Berücksichtigung der zeitgleichen Desorption von den Kammerwänden f_c (schwarz gestrichelt) an die gemessenen Daten angepasst (blau gestrichelt). Die grün gestrichelte Kurve repräsentiert die Kammerantwortfunktion bei sprunghafter Strahlaktivierung beziehungsweise -abschaltung (siehe Text).

strichelt). Für die funktionale Form von $s(t)$ wird ein Tangens-Hyperbolicus gewählt, der in Amplitude, Weite und Position auf der Zeit-Koordinate variabel ist und damit die qualitativen Änderungen im Verlauf von $s(t)$ gut wiedergeben kann. Die Kammerantwortfunktion f_c wird aus dem Anstieg beim Öffnen von Shutter 1 bestimmt. Mit diesem Fit kann nun der Anfangshaftkoeffizient s_0 als Achsenabschnitt von $s(t)$, aber auch der zeitliche Verlauf mit steigender Dosis beziehungsweise, Exposition bestimmt werden. Für $T_s = 191 \text{ K}$ ist ab $t = 25 \text{ s}$ zur Veranschaulichung zusätzlich der Einfluss der Kammerwände mit eingezeichnet (grün gestrichelte Linie), der eingezeichnete Verlauf entspricht der Kammerantwortfunktion bei plötzlicher Abschaltung des Strahls.

Anfangshaftkoeffizienten $s_0(T_s)$

In Abbildung 4.3 sind die Anfangshaftkoeffizienten s_0 , die durch die oben beschriebene Auswertung der King-and-Wells-Messungen ermittelt wurden, als Funktion der Proben Temperaturen T_s gezeigt. Für einen Temperaturbereich bis $T_s \approx 350$ K ist der Anfangshaftkoeffizient $s_0(T_s)$ auf einem konstanten Wert nahe 1. Für höhere Temperaturen fällt s_0 auf einen Wert von <0.2 .

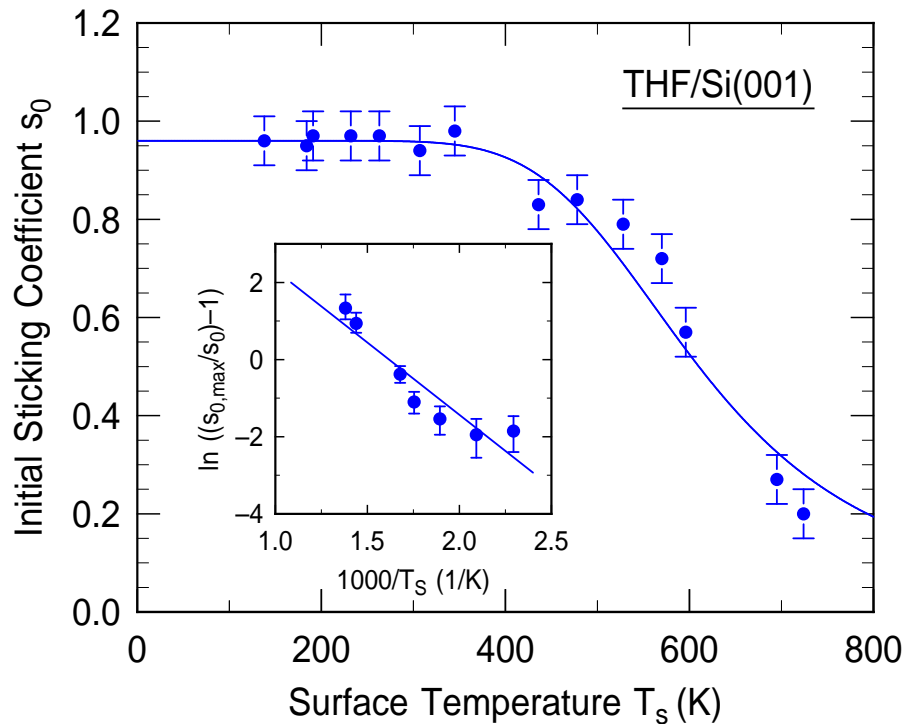


Abb. 4.3: Temperaturabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten $s_0(T_s)$ von Tetrahydrofuran auf Si(001) für eine Strahlenergie von $E_{\text{kin}} = 103$ meV. Im Inset ist eine Kisljuk-Auftragung von $s_0(T_s)$ zur Bestimmung der Energieverhältnisse des Zwischenzustandes aufgetragen. Die Auswertung ergibt $\varepsilon_d - \varepsilon_a = 0.32 \pm 0.04$ eV (siehe Text). Die durchgezogene Linie im Hauptgraphen gibt diese Modellierung ebenfalls wieder.

4.1.2 Strahlenergieabhängigkeit

In Abbildung 4.4 ist die Energieabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten $s_0(E_{\text{kin}})$ für drei verschiedene Proben Temperaturen T_s gezeigt. Die Anfangshaftkoeffizienten wurden analog zur Auswertung der Proben temperaturabhängigkeit aus Abschnitt 4.2.1 nach Beschreibung in Abschnitt 4.1.1 durchgeführt. Die kinetische Energie von THF wurde hier über einen variablen Verdünnungsgrad mit einem leichteren Sekundärgas (Helium) sowie unterschiedlichen Staudrücken eingestellt. Genauer hierzu ist in Kapitel 2.4 beschrieben. Die minimale Energie von $E_{\text{kin}} = 103$ meV ergibt sich durch

die Verwendung von reinem THF, also ohne Beimischung von Helium, während die maximale Energie von $E_{\text{kin}} = 747 \text{ meV}$ durch apparative Begrenzungen, wie die Pumpleistungen der Turbopumpen, limitiert ist. Zusätzlich beobachtet man das Einsetzen von Clusterbildung bei Strahlerzeugung bei hohen Verdünnungen und Staudrücken. Auf eine thermische Anregung über die Düsentemperatur wurde hier verzichtet, um eine dadurch bedingte Fragmentierung der THF-Moleküle zu vermeiden.

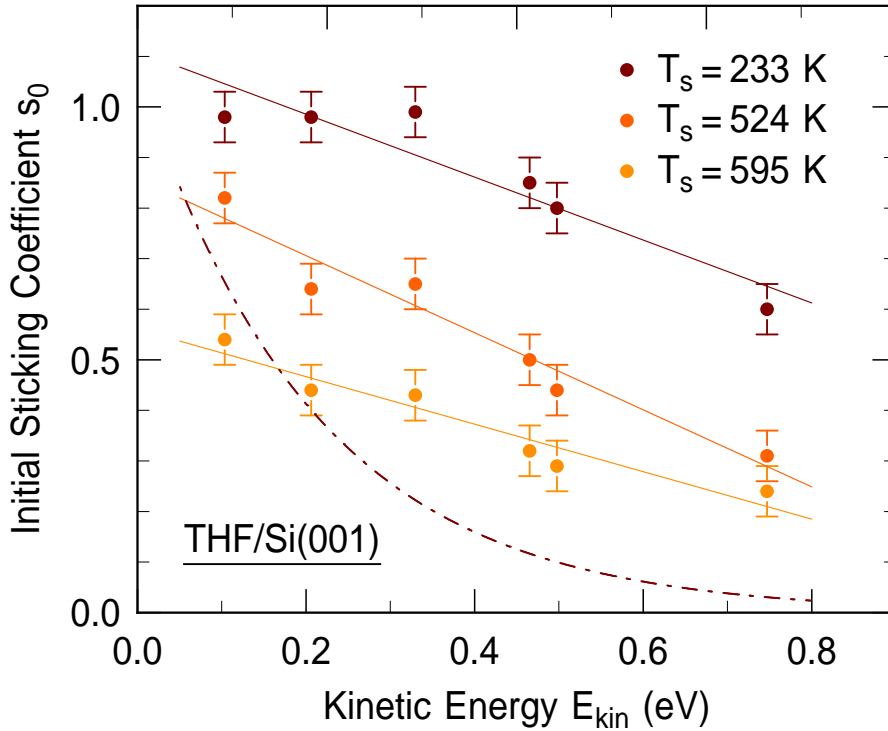


Abb. 4.4: Energieabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten $s_0(E_{\text{kin}})$ von Tetrahydrofuran auf Si(001) für drei verschiedene Proben Temperaturen T_s . Zum Vergleich ist ein Verlauf aus Untersuchungen zu Ethen/Si(001) bei $T_s = 150 \text{ K}$ mit eingezeichnet (punktgestrichelt) [9].

Die in Abbildung 4.4 gezeigten Anfangshaftkoeffizienten $s_0(E_{\text{kin}})$ zeigen einen kontinuierlich abfallenden Verlauf bei steigender kinetischer Energie E_{kin} für alle drei untersuchten Proben Temperaturen T_s . Die Trends sind durch Geraden hervorgehoben. Es fällt auf, dass die Steigung der Geraden keinem einheitlichen Trend folgt: Die Geradensteigung wird bei einer Steigerung der Proben Temperatur erst steiler, wird dann aber für $T_s = 595 \text{ K}$ wieder flacher.

4.1.3 Bedeckungsabhängigkeit

Wie anhand des Beispiels für $T_s = 191 \text{ K}$ in Abbildung 4.2 zu sehen ist, bleibt der Haftkoeffizient bei tiefen Temperaturen über einen ausgedehnten Zeitraum, beziehungsweise einen großen Bedeckungszuwachs hinweg, auf einem konstant hohen Niveau bevor

er dann steil abfällt. Für Adsorptionen bei $T_s = 80$ K bleibt der Haftkoeffizient auch für sehr lange Expositionen über mehrere Minuten konstant, was auf eine Multilagenbildung hinweist (nicht gezeigt). Mit steigender Proben temperatur verringert sich der Anfangshaftkoeffizient s_0 , aber auch der qualitative Verlauf des Haftkoeffizienten hin zu einem monotonen Abfall ab $\theta = 0$. Eine weitere Beobachtung ist die mit steigender Proben temperatur T_s scheinbar fallende Maximalbedeckung θ_{\max}^* , die sich durch das Integral der Haftkoeffizienten $s(t)$ ergibt (siehe Abschnitt 3.3).

4.2 Diskussion

Im Folgenden sollen zuerst die Ergebnisse zur Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Proben temperatur T_s und der kinetischer Energie E_{kin} diskutiert werden. Im Anschluss soll auf die Entwicklung der Haftkoeffizienten mit steigender Exposition $s(t)$, beziehungsweise steigender Bedeckung $s(\theta)$ eingegangen werden. Die Beobachtungen werden im Rahmen der Adsorption über einen Zwischenzustand diskutiert und mit verwandten Systemen, Ethen/Si(001) und THF/Ge(001), verglichen.

4.2.1 Proben temperaturabhängigkeit

Wie in Abbildung 4.3 zu erkennen, bleibt der Haftkoeffizient bei tieferen Proben temperaturen mit $s_0 \simeq 0.9$ zunächst konstant und beginnt ab $T_s \approx 350$ K zu sinken. Eine solche Beobachtung kann ein Hinweis auf einen Adsorptionspfad sein, der unter Beteiligung eines Zwischenzustands abläuft. In vorhergegangenen Arbeiten von Mette *et al.* wurde durch STM und XPS-Untersuchungen gezeigt, dass das THF-Molekül bei tiefen Temperaturen intakt adsorbiert und dabei eine dative Bindung mit einem D_{down} -Atom der Si(001)-Oberfläche eingeht [66]. Beim Tempern auf Raumtemperatur konnte dann eine Umwandlung unter Aufspaltung einer O-C-Bindung und Bildung einer neuen, kovalent gebundene Spezies beobachtet werden [66]. Dadurch sind zwei verschiedene Adsorptionsspezies des THF-Moleküls bekannt, die durch eine energetische Barriere von einander getrennt sind. Da im von Mette *et al.* untersuchten Temperaturbereich keine Desorption von THF-Molekülen beobachtet wurde, kann angenommen werden, dass die energetische Barriere für die beobachtete Umwandlung kleiner ist, als die Barriere für eine Desorption aus dem bei tiefen Temperaturen beobachteten Zwischenzustand. Der entsprechende Potentialverlauf des Adsorptionspfades ist qualitativ in Abbildung 4.5 skizziert: Das THF-Molekül kann zunächst im Zwischenzustand I gebunden werden. Bei ausreichender Temperatur können Moleküle im Zwischenzustand I durch Überwindung von Barriere ε_a in den energetisch tiefer liegenden Endzustand F übergehen. Grundsätzlich ist auch ein Desorptionsprozess möglich: Moleküle im Zwischenzustand I können durch Überwindung der höheren Barriere ε_d zurück in die Gasphase gelangen. Beide Prozesse stehen in Konkurrenz zueinander, da beide Prozesse aus Zwischenzustand I gespeist werden.

Der Haftkoeffizient s_0 ist durch diesen Konkurrenzprozess bestimmt und stellt das Verhältnis aus Reaktionsrate in den Endzustand k_a zur Summe beider Raten k_a und k_d dar [115]:

$$s_0 = s_{0,\max} \cdot \frac{k_a}{k_a + k_d} \quad (4.1)$$

dabei ist $s_{0,\max}$ der Haftkoeffizient für die Adsorption aus der Gasphase in den Zwischenzustand. Die Reaktionsraten k_i sind durch die Bedeckung θ_i im Zwischenzustand I , durch die jeweilige energetische Barriere ε_i , den Vorfaktor ν_i und die Proben temperatur T_s bestimmt:

$$k_i = \theta_i \nu_i \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T_s}\right) \quad (4.2)$$

Mit steigender Proben temperatur T_s nimmt die Bedeutung der Desorptionsrate k_d in Relation zur Konversionsrate k_a immer weiter zu, s_0 sinkt also mit steigender Proben temperatur. Durch Einsetzen von Gleichung 4.2 in Gleichung 4.1 und anschließender Umformung erhält man den Ausdruck:

$$s_0 = s_{0,\max} \cdot \frac{k_a}{k_a + k_d} = s_{0,\max} \cdot \left[1 + \frac{\nu_a}{\nu_d} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_a}{k_B T_s}\right)\right]^{-1} \quad (4.3)$$

Durch die hier gezeigte systematische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten $s_0(T_s)$ können sowohl ν_a/ν_d als auch $\varepsilon_d - \varepsilon_a$ aus Gleichung 4.3 bestimmt werden. Dazu wird eine Auftragung nach Kisliuk erstellt, die den temperaturabhängigen Anfangshaftkoeffizienten $s_0(T_s)$ innerhalb eines oben ausgeführten Konkurrenzprozesses beschreibt [116]. Die Auftragung folgt dem Ausdruck:

$$\ln\left(\frac{1}{s_0/s_{0,\max}} - 1\right) = \ln\left(\frac{\nu_a}{\nu_d}\right) - \left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_a}{k_B T_s}\right) \quad (4.4)$$

Ein linearer Verlauf der Daten nach der Auftragung nach Gleichung 4.4 ist dabei nur gegeben, wenn der Potentialverlauf den oben ausgeführten Überlegungen zur Adsorption über einen Zwischenzustand entspricht und die Adsorptionsdynamik bestimmt. Die Kisliuk-Auftragung der gemessenen Anfangshaftkoeffizienten ist im Inset in Abbildung 4.3 zu sehen. Bei Betrachtung des Inset ist diese Bedingung im Rahmen der Streuung erfüllt. Damit kann die Differenz der Barrieren für Desorption aus dem Zwischenzustand ε_d und Konversion in den Endzustand ε_a aus der Steigung der Kisliuk-Auftragung bestimmt werden. Durch die hier bestimmten Anfangshaftkoeffizienten $s_0(T_s)$ ergibt sich für THF/Si(001): $\varepsilon_d - \varepsilon_a = 0.32 \pm 0.04$ eV und $\nu_a/\nu_d = 6.1 \pm 0.5$.

Vergleicht man diese Werte mit denen von Adsorptionspfaden anderer Systeme fällt auf, dass die Barrierendifferenz $\varepsilon_d - \varepsilon_a$ von Ethen/Si(001) mit 0.2 eV deutlich kleiner ist [9]. Das Verhältnis der Vorfaktoren ist mit $\nu_a/\nu_d = 6.5$ hingegen ähnlich. Der Vergleich gibt einen Hinweis darauf, dass der Zwischenzustand im Fall von THF/Si(001) insgesamt stärker gebunden ist, als im Fall von Ethen/Si(001).

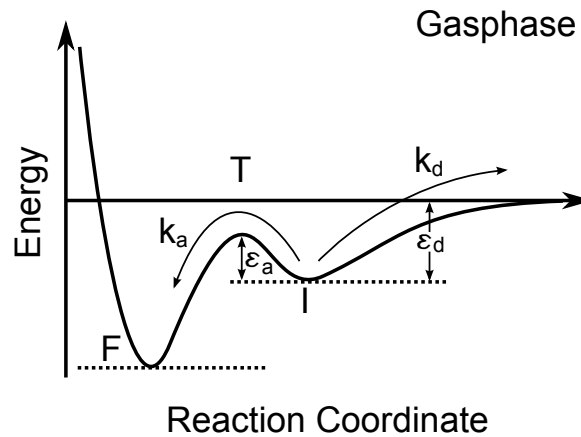


Abb. 4.5: Adsorptionspfad für THF/Si(001) unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus STM, XPS, Ultra-violett-photoelektronen-spektroskopie (engl.: *ultra violet photo electron spectroscopy*, UPS) und der hier gewonnenen Temperaturabhängigkeit der Anfangshafteffizienten $s_0(T_s)$. Adsorbate werden zunächst in Zwischenzustand *I* gebunden. Adsorbate im Zwischenzustand *I* können über Barriere ε_a mit der Rate k_a in den energetisch tiefer liegenden Endzustand *F* übergehen oder über die größere Barriere ε_d mit der Rate k_d zurück in die Gasphase desorbieren. Dieser Konkurrenzprozess bestimmt den beobachteten Anfangshafteffizienten s_0 , über dessen Temperaturabhängigkeit die Differenz dieser Barrieren, $\varepsilon_d - \varepsilon_a$, bestimmt werden kann.

Für Ethen/Si(001) konnte in Tieftemperatur-STM-Experimenten die Konversionsbarriere $\varepsilon_a = 0.13 \text{ eV}$ bestimmt werden [8], womit sich eine Bindungsenergie ε_d des Zwischenzustands für Ethen/Si(001) mit $\varepsilon_d = 0.33 \text{ eV}$ ergibt. Nimmt man an, dass die Bindungsenergie des dativ gebundenen Zwischenzustands von THF/Si(001) mit der von dativ gebundenen Aminen auf der Si(001)-Oberfläche vergleichbar ist, kann auch für dieses System eine Abschätzung zur Konversionsbarriere ε_a für THF/Si(001) gemacht werden. Für Trimethylamin/Si(001) wurde über TPD-Untersuchungen eine Bindungsenergie von 1.13 eV bestimmt [80]. Damit kann, zusammen mit dem hier bestimmten Wert für $\varepsilon_d - \varepsilon_a$, ein Konversionsbarriere von $\varepsilon_a = 0.81 \text{ eV}$ angegeben werden. Da die Bindungsenergie des Sauerstoffs (THF) aufgrund der größeren Elektronegativität generell geringer ist, als die des Stickstoffs (TMA), ist davon auszugehen, dass dieser Wert eine Überschätzung darstellt. Trotzdem lässt sich anhand dieses Werts klar erkennen, dass im Zwischenzustand adsorbiertes THF/Si(001) wesentlich stabiler ist, als das im Zwischenzustand adsorbierte Ethen/Si(001). Grundlegender Unterschied zwischen beiden Zwischenzuständen ist dessen Bindung zum Siliziumdimer. Im Fall von Ethen stellt sich der Zwischenzustand als ein π -Komplex dar, der dann durch thermische Aktivierung eine $[2+2]$ -Cycloaddition mit dem Dimer vollzieht. Im Fall von THF/Si(001) liegt eine dative Bindung von Molekülen im Zwischenzustand vor. Mette *et al.* untersuchten die Struktur des Zwischenzustands und des Endzustands und beschrieben den Übergang als eine Öffnung des Molekülrings an

einer Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung [66]. Die dative Bindung ist also deutlich stärker als der π -Komplex des Ethens; die Aktivierungsenergie für die Etherspaltung ist auch deutlich größer als für die Cycloaddition. Vergleicht man die C-O-Spaltung in der Ethergruppe allerdings mit Rechnungen zur Adsorption von Alkoholen, so fällt auf, dass für die C-O-Spaltung der Alkohole eine Barriere größer als die Desorptionsbarriere gefunden wird [67], im Gegensatz zu den Ergebnissen für THF.

Die Bindungsenergie ε_d des dativ gebundenen Zwischenzustands von THF/Si(001) kann mit dem des dativen Bindung von THF/Ge(001) verglichen werden, da die Ge(001)-Oberfläche in vielen wichtigen Aspekten der Oberflächenrekonstruktion der Si(001)-Oberfläche ähnelt [62, 63]. Experimente von Wang *et al.* zeigen, dass nach einer Adsorption bei tiefer Proben temperatur bei erreichter Raumtemperatur kein THF auf der Oberfläche verbleibt [117]. Dadurch kann gefolgert werden, dass THF auf Ge(001) bis zum Erreichen der Raumtemperatur, anders als auf Si(001), keine weitere (stark) gebundene Oberflächenspezies ausbildet, sondern wahrscheinlich intakt desorbiert, bevor sich eine Sauerstoff-Kohlenstoffbindung innerhalb des THF-Moleküls öffnet. Dies stellt einen erheblichen Unterschied beider Systeme dar. Begründet werden könnte die schwächere dative Bindung im Fall von THF/Ge(001) in erster Linie mit der kleineren Elektronegativität des Germaniums. Zusätzlich besteht durch das größere LUMO des Germaniums ein geringerer Überlapp mit dem HOMO des THF-Moleküls wodurch die, besonders für dative Bindungen wichtige Elektronenabgabe an das Substrat im Vergleich zum Silizium erschwert ist.

4.2.2 Strahlenergieabhängigkeit

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit von $s_0(E_{\text{kin}})$ können weiteren Aufschluss über die Natur des Adsorptionspfades geben. So kann zum Beispiel geklärt werden ob es sich um einen aktivierten oder nicht-aktivierten Adsorptionspfad handelt. Die Ergebnisse der Strahllexperimente zur Abhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten von der kinetischen Energie der THF-Moleküle $s_0(E_{\text{kin}})$ sind in Abbildung 4.4 für drei verschiedene Proben temperaturen T_s dargestellt. Für alle drei Proben temperaturen ist ein Absinken des Anfangshaftkoeffizienten bei steigender kinetischer Energie der Adsorbate zu beobachten. Dies lässt schon zu Beginn den Schluss zu, dass im untersuchten Energiebereich kein aktivierter Adsorptionspfad existiert, der einen signifikanten Beitrag zum Anfangshaftkoeffizienten liefert. Würde ein aktivierter Adsorptionspfad vorliegen, würde sich dies in einem Anstieg des Anfangshaftkoeffizienten bei steigender kinetischer Energie äußern. Liegt hingegen ein nicht-aktivierter Adsorptionspfad vor, fällt der Haftkoeffizient typischerweise mit steigender Energie, da Adsorbate ihre kinetische Energie abgeben, beziehungsweise dissipieren müssen, um in einem Oberflächenpotential gebunden werden zu können [118–120]. Nach dem Hard-Cube-Model [121–123] kann ein Adsorbat in einem Oberflächenpotential ε gebunden werden, wenn der relative Anteil der dissipierten Energie $E_{\text{kin}}/(E_{\text{kin}} + \varepsilon)$ übersteigt [120]. Je höher

die kinetische Energie, desto schwieriger ist es also die Energie abzugeben. In Abbildung 4.6 sind die Fälle von hoher kinetischer Energie und geringer kinetischer Energie skizziert.

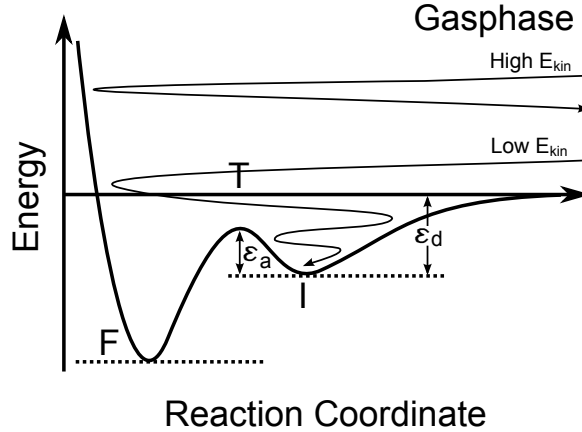


Abb. 4.6: Schematische Darstellung zur Beschreibung der Energiedissipation von auftreffenden Adsorbaten für einen nicht-aktivierten Adsorptionspfad. Können Adsorbate bei der Wechselwirkung mit der Oberfläche ausreichend Energie abgeben, können diese in Potentialmulden eingefangen werden. Verfügen Adsorbate hingegen über eine zu hohe kinetische Energie, reicht die Energieabgabe nicht aus und sie werden reflektiert.

Daten für die Anfangshaftkoeffizienten $s_0(E_{\text{kin}})$ für das in der Literatur schon besser etablierte System Ethen/Si(001) sind in Abbildung 4.4 für $T_s = 150$ K als Punkt-Striche mit eingezeichnet [9]. Bei einem Vergleich von THF/Si(001) und Ethen/Si(001) wird deutlich, dass $s_0(E_{\text{kin}})$ von Ethen/Si(001) eine viel stärkere Energieabhängigkeit aufweist, also schon bei kleineren kinetischen Energien schlechter haftet. Anhand dieses Unterschieds lässt sich vermuten, dass THF eine bessere Energiedissipation aufweist als Ethen, also seine kinetische Energie besser an die Si(001)-Oberfläche abgeben kann oder auf innere Freiheitsgrade verteilt.

Der bessere Energieübertrag auf das Substrat kann mit den unterschiedlichen Massen m der Adsorbate begründet werden, da dieser für größere Adsorbatmassen steigt [118, 120, 124] und die Masse des THF-Moleküls ist mit $m_{\text{THF}} = 72$ u mehr als doppelt so groß wie die des Ethenmoleküls ($m_{\text{C}_2\text{H}_4} = 28$ u). Zum anderen ist bei einem Stoß zwischen Molekül und Substrat eine Anregung der Vibrationsfreiheitsgrade des Adsorbats möglich, was unter anderem durch Streuexperimente anhand von Systemen wie $\text{NH}_3/\text{Au}(111)$ [125], $\text{NO}/\text{Ag}(111)$ [126, 127] oder $\text{D}_2/\text{Cu}(111)$ [128] gezeigt werden konnte. Im Fall des THF-Moleküls ist davon auszugehen, dass mehr translativ Energie in eine Vibrationsanregung übergeht, da es signifikant mehr Freiheitsgrade aufweist als das Ethenmolekül. Da sowohl die größere Molekülmasse als auch die größere Anregung innerer Freiheitsgrade für eine bessere Energiedissipation im Fall des THF-Moleküls sprechen, ist der vergleichsweise hohe Haftkoeffizient bei höheren

kinetischen Energien zu verstehen.

Grundsätzlich ist auch denkbar, dass sich bei höheren kinetischen Energien ein weiterer Reaktionspfad ergibt. So könnte beim Stoß mit der Oberfläche eine Bindung innerhalb des THF-Moleküls direkt aufbrechen, ohne dass eine Adsorption im Zwischenzustand I erfolgt. Solch ein zusätzlicher Pfad würde im Extremfall zu einem Wiederanstieg von $s_0(E_{\text{kin}})$ mit steigender Energie führen. Dies wurde nicht beobachtet. Bei geringer Effizienz könnte ein solcher zusätzlicher Pfad auch den Abfall von $s_0(E_{\text{kin}})$ bei steigender Energie verlangsamen, deshalb kann auf Grund der vorliegenden Daten solch ein Pfad nicht ausgeschlossen werden. Die unterschiedlichen Steigungen der $s_0(E_{\text{kin}})$ -Kurven deuten auf ein komplexes Wechselspiel zwischen Proben temperatur T_s , der kinetischer Energie E_{kin} und deren Einfluss auf die verfügbaren Reaktionskanäle hin.

4.2.3 Bedeckungsabhängigkeit

In Abbildung 4.2 sind die aus der Modellanpassung ermittelten Verläufe von Haftkoeffizienten $s(t)$ bei drei verschiedenen Oberflächentemperaturen T_s als farbig gepunktete Kurven gezeigt. Es ist deutlich erkennbar, dass bei tieferen Temperaturen zunächst ein konstanter Haftkoeffizient über einen ausgedehnten Zeitraum $s(t)$ vorliegt. Dies ist gleichbedeutend mit einem konstanten Haftkoeffizienten bei steigender Oberflächenbedeckung. Diese Beobachtung entspricht nicht den Erwartungen, die bei einer Adsorption nach Langmuir zu erwarten wäre. Bei Langmuir-Adsorptionen n. Ordnung, nimmt der Haftkoeffizient für $n \geq 1$ bereits für kleinste Bedeckungen gemäß $s(\theta) = s_0(1 - \theta)^n$ ab, da nachfolgende Moleküle aus der Gasphase auf bereits blockierte Adsorptionsplätze treffen können und dadurch reflektiert werden. Da dies im Fall von THF/Si(001) bei tiefen Temperaturen offensichtlich nicht der Fall ist, muss das Adsorptionsverhalten über einen Prozess beschrieben werden, der die zunächst ausbleibende Reflexion bei steigender Bedeckung erklärt.

Wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, adsorbiert THF bei tiefen Proben temperaturen über einen dativ gebundenen Zwischenzustand auf der Si(001)-Oberfläche [66]. Da der Haftkoeffizient mit steigender Bedeckung θ^* bei tiefen Proben temperaturen zunächst nicht fällt, kann angenommen werden, dass trotz teilweise bedeckter Oberfläche auftreffende Moleküle nicht reflektiert werden. Ein solches Verhalten wird häufig entweder durch die Existenz eines mobilen Zwischenzustandes oder durch die Existenz eines extrinsischen Zwischenzustandes beschrieben [115, 116, 129, 130]. Das Konzept eines mobilen Zwischenzustandes beschreibt den konstanten Haftkoeffizienten $s(\theta)$ durch die quasi ungehinderte Diffusion von Adsorbaten auf der Oberfläche, wodurch diese weiteren auftreffenden Molekülen „ausweichen“ können. Ein extrinsischer Zwischenzustand beschreibt einen Zustand, der nicht durch das Lennard-Jones-Potential der Oberflächen/Adsorbat-Wechselwirkung beschrieben wird, sondern durch die Wechselwirkung mit bereits gebundenen Adsorbaten entsteht. Trifft ein Adsorbat

auf eine solche Konfiguration, kann es zunächst schwach im extrinsischen Zwischenzustand gebunden werden, bevor es dann selbst eine Bindung an einem freien Adsorptionsplatz mit dem eigentlichen Substrat eingeht. Für beide Varianten des Zwischenzustandes tritt eine direkte Reflexion von Adsorbaten aus der Gasphase, wie im Fall der Langmuir-Adsorption, nicht ein. Erst wenn die Maximalbedeckung erreicht wird, fällt der Haftkoeffizient, wenn davon ausgegangen wird, dass keine Mehrfachlage entsteht.

Von Mette *et al.* ist in STM-Untersuchungen für THF/Si(001) keine nennenswerte Mobilität des Zwischenzustands beobachtet worden [66], womit eine Erklärung der beobachteten bedeckungsunabhängigen Haftkoeffizienten durch einen mobilen Zwischenzustand als unwahrscheinlich gilt. Damit verbleibt die Beschreibung einer ausbleibenden Reflexion durch die Existenz eines extrinsischen Zwischenzustands. Die Adsorptionskurve bei $T_s = 191$ K in Abbildung 4.2 zeigt einen Verlauf für THF/Si(001) der durch diese Beschreibungen erklärt werden könnte: Der Haftkoeffizient ist bei steigender Bedeckung konstant und sinkt bei $t = 25$ s sehr schnell, wenn die Maximalbedeckung erreicht wird.

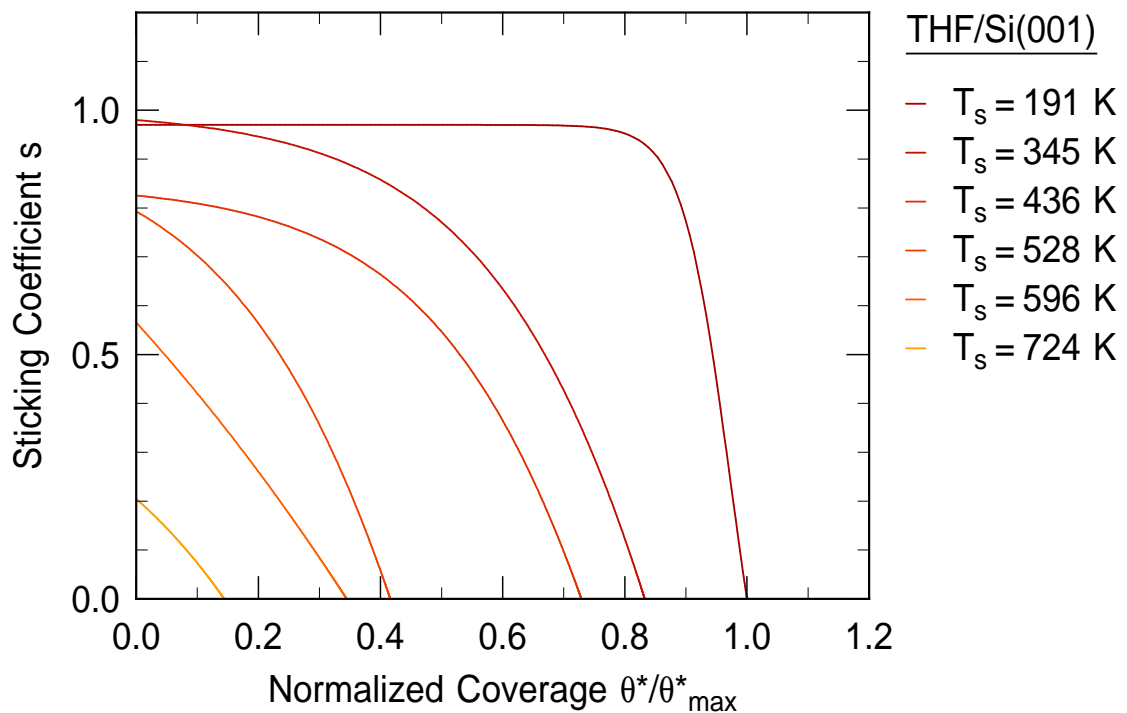


Abb. 4.7: Der bedeckungsabhängige Haftkoeffizient $s(\theta^*)$ von Tetrahydrofuran auf Si(001) bei verschiedenen Proben Temperaturen T_s . Die Bedeckung θ^* ist jeweils durch Bildung der Integrale der Anpassung von $s(t)$ berechnet worden (siehe Abbildung 4.2). Alle Bedeckungen sind auf die maximal bestimmte Bedeckung θ^*_{\max} für $T_s = 191$ K normiert.

Bei steigenden Temperaturen ändert sich der qualitative Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftkoeffizienten. Beispielhaft dafür sind in Abbildung 4.7 Haftkurven

$s(\theta^*)$ bei unterschiedlichen Probentemperaturen T_s gezeigt. Während bei tiefen Temperaturen der Haftkoeffizient zunächst konstant bleibt, beginnt er bei erhöhten Probentemperaturen direkt abzufallen. Dies bedeutet, dass der Effekt des extrinsischen Zwischenzustands bei höheren Probentemperaturen abnimmt, beziehungsweise auf der Zeitskala des Experiments nicht mehr beobachtbar ist. Dies kann zum Beispiel auf die typischerweise geringe Bindungsenergie eines solchen extrinsischen Zwischenzustands zurückzuführen. Wenn angenommen wird, dass der extrinsische Zwischenzustand an die dativ gebundene Spezies gekoppelt ist, kann die Veränderung der beobachteten Bedeckungsabhängigkeit zusätzlich mit der temperaturabhängigen Kinetik der dativ gebundenen Spezies erklärt werden. Adsorbierte Moleküle im Zwischenzustand sind den Konkurrenzprozessen von Desorption über die Rate k_d zurück in die Gasphase und Konversion in einen energetisch tiefer liegenden Endzustand über die Rate k_a ausgesetzt. Für beide Prozesse muss eine Barriere ε_i überwunden werden. Da die Reaktionsraten beider Prozesse temperaturabhängig sind, steigt aufgrund der geringeren Barriere ε_a zunächst die Konversionsrate in den tief liegenden Endzustand. Wird die Konversionsrate k_a groß genug, ist die ausbleibende repulsive Wirkung auf der Zeitskala der Experimente nicht mehr beobachtbar. Stattdessen stellt sich dann die Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten mit steigender Temperatur immer mehr wie die einer Langmuir-Adsorption dar und der Haftkoeffizient $s(\theta)$ fällt direkt ab.

Neben den Veränderungen im Verlauf von $s(\theta^*)$ ist auch eine mit steigender Probentemperatur reduzierte Gesamtbedeckung $\theta_{\max}^*(T_s)$ zu beobachten (siehe Abbildung 4.7). Dies könnte zum einen durch die Geometrie der THF-Spezies im Endzustand verstanden werden, die sich als längliche Struktur über zwei Dimer-Reihen erstreckt. Dadurch könnte, abhängig vom Platzbedarf des dativ gebundenen Zwischenzustands, THF im Endzustand mehr Fläche auf der Si-Oberfläche blockieren. Außerdem könnte bei hohen Probentemperaturen ein Teil der Gesamtbedeckung bei sehr kleinen Haftkoeffizienten entstehen, was dann durch die experimentelle Begrenzung der Detektion ($s \geq 0.05$) nicht erfasst würde.

Kapitel 5

Adsorptionsdynamik von Trimethylamin auf Si(001)

Im Gegensatz zu THF wird die Adsorption von TMA auf Si(001) in der Literatur zunächst als dativ gebundener Zustand ohne Folgereaktion beschrieben. Erst bei höheren Bedeckungen konnte bei Raumtemperatur eine teilweise Dissoziation festgestellt werden. Zum besseren Verständnis dieses Systems wurden in dieser Arbeit Molekularstrahlexperimente bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen T_s und kinetischen Energien E_{kin} durchgeführt. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Anfangshaftkoeffizienten $s_0(T_s)$ wurde ein Modell unter Einbezug der Desorption aus dem dativ gebundenen Zustand aufgestellt. Die Untersuchung der Strahlenergieabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten $s_0(E_{\text{kin}})$ wird dann im Rahmen eines nicht-aktivierten Adsorptionspfades diskutiert. Hinweise auf unterschiedliche Adsorptionskonfigurationen von TMA und dessen Fragmente bei steigender Bedeckung werden schließlich bei einer Gegenüberstellung von King-and-Wells- und SHG-Messungen insbesondere, bei höheren Bedeckungen diskutiert.

5.1 Experimentelle Ergebnisse

Wie schon bei den Untersuchungen von THF auf Si(001) wurde für die Bestimmung der Haftkoeffizienten von TMA auf Si(001) das King-and-Wells-Verfahren angewendet. Zusätzlich zu diesen Reflexionsexperimenten wurde im Fall von TMA während der Adsorptionsexperimente die Erzeugung der zweiten harmonischen (SHG) an der Substratoberfläche gemessen.

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Experimente zur Bestimmung der Haftkoeffizienten s bei verschiedenen Probertemperaturen T_s und verschiedenen kinetischen Energien E_{kin} gezeigt. Für die Entwicklung von s mit steigender Bedeckung θ^* bei unterschiedlichen Probertemperaturen werden zudem die gemessenen SHG-Intensitäten, beziehungsweise deren Entwicklung bei steigender Strahl exposition vorgestellt. Da die Bestimmung der Anfangshaftkoeffizienten s_0 analog zur Auswertung zu THF/Si(001) aus Kapitel 4.1.1 durchgeführt wurde, wird hier darauf nur verkürzt eingegangen. Auch die Experimente zur Strahlenergieabhängigkeit

erfolgten unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen.

5.1.1 Probentemperaturabhängigkeit

Für die Untersuchung des Haftkoeffizienten s in Abhängigkeit von der Probentemperatur T_s wurde eine Serie von King-and-Wells-Messungen durchgeführt.

Abbildung 5.1 zeigt Beispiele für den Signalverlauf während der King-and-Wells-Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen; zum Zeitpunkt $t = 0$ s trifft der Strahl auf die Probe. Wie schon in Abschnitt 4.1.1 fällt auch bei den Untersuchungen zu TMA/Si(001) das QMS-Signal nicht sofort nach Öffnen des Shutters auf sein Minimum ab, sondern sinkt nach einem schnellen Abfall langsam weiter ab, was auch hier durch einen Störbeitrag durch einsetzende Desorption von den Kammerwänden hervorgerufen wird. Es fällt jedoch auf, dass der Störbeitrag, wie er durch Blockieren des Strahls in Kammer 2 ermittelt wurde (Abbildung 5.1, schwarz gestrichelt), deutlich schneller als bei THF sättigt.

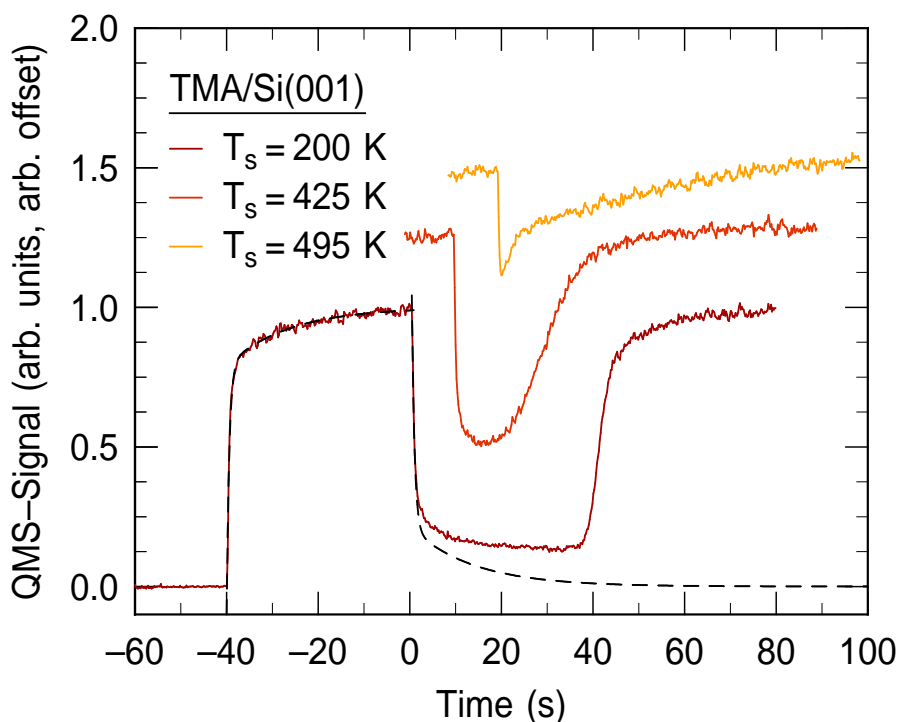


Abb. 5.1: QMS-Signal während der King-and-Wells-Haftexperimente für drei Probentemperaturen T_s . Bei $t = 0$ s trifft der Molekularstrahl auf die saubere Si(001)-Oberfläche. Über den resultierenden Signal-Einbruch kann der Haftkoeffizienten $s(t)$ bestimmt werden. Schwarz gestrichelt ist der Signaleinbruch bei Blockieren des Strahls in Kammer 2 gezeigt.

Die weitere Datendarstellungen und Diskussion soll im Bild von scheinbaren Haftkoeffizienten durchgeführt werden. Diese Darstellung der Daten ist in Abbildung 5.2

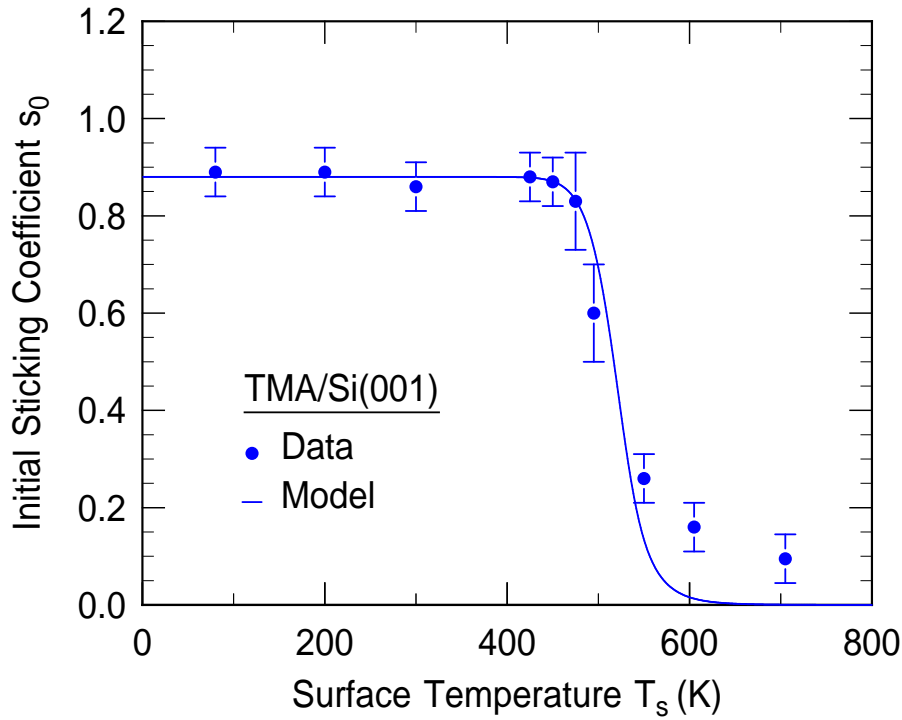


Abb. 5.3: Probentemperaturabhängiger Anfangshaftkoeffizient $s_0(T_s)$ von TMA auf Si(001) bei einer Strahlenergie von 88 meV. Als blaue Linie ist ein Model zur Beschreibung von $s_0(T_s)$ in einen dativ gebundenen Zustand unter Berücksichtigung der Desorption bei höher Temperatur eingezeichnet (siehe Text). Es ist ein Einbruch des Anfangshaftkoeffizienten innerhalb eines sehr schmalen Temperaturbereichs zu beobachten.

5.1.2 Strahlenergieabhängigkeit

Zusätzlich zur Probentemperaturabhängigkeit wurde auch der Einfluss der kinetischen Energie E_{kin} auf den Anfangshaftkoeffizienten s_0 untersucht. Dafür wurden ebenfalls King-and-Wells-Experimente nach dem selben Ablauf wie zur Probentemperaturabhängigkeit durchgeführt. Die kinetische Energie wurde dabei allein durch die Verwendung des sogenannten seeded-beam-Technik verändert. Wie bei den Untersuchungen von THF/Si(001) in Kapitel 4 wurde eine Steigerung der kinetischen Energie E_{kin} durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse von TMA und Helium, sowie variable Staudrücke erreicht. Die kinetische Energie E_{kin} wurde jeweils vor und nach der King-and-Wells-Messung durch die Aufnahme eines Flugzeitspektrums (TOF) bestimmt. Dabei ergeben sich mittlere kinetische Energien von $E_{\text{kin}} = 88$ meV für reines TMA und $E_{\text{kin}} = 544$ meV für stark verdünnte TMA/Helium-Gemische mit hohem Staudruck.

Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abbildung 5.4 für zwei verschiedene Probentemperaturen T_s zusammengefasst. Bei der Betrachtung der Ergebnisse wird deutlich, dass ein stetiger Abfall des Anfangshaftkoeffizienten $s_0(E_{\text{kin}})$ für beide Ober-

flächentemperaturen vorliegt. Zum Vergleich und zur besseren Beurteilung sind die Ergebnisse für andere Systeme (THF und Ethen auf Si(001)) als offene Symbole, beziehungsweise gestrichelte/gestrich-punktete Linien mit eingezeichnet. Die Energieabhängigkeit für TMA/Si(001) ähnelt der von THF/Si(001), was sich anhand der vergleichbaren Steigungen der Geraden erkennen lässt; die Anfangshaftkoeffizienten sind im untersuchten Energiebereich aber stets etwas geringer.

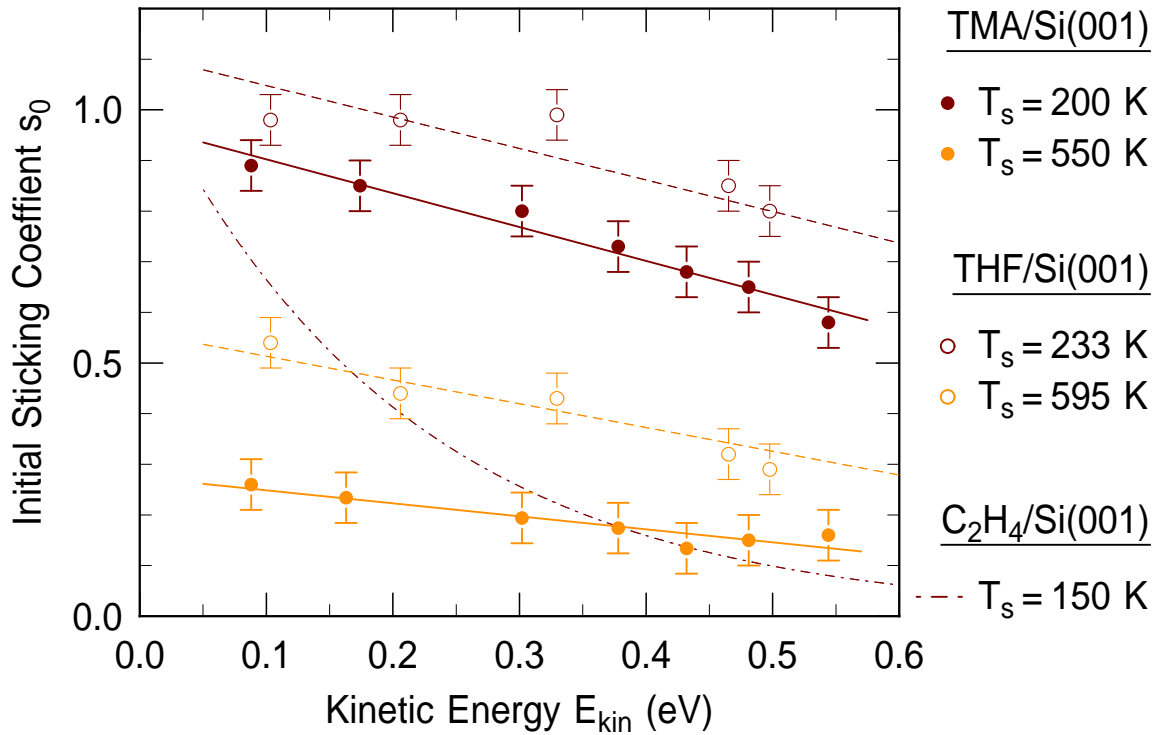


Abb. 5.4: Strahlenergieabhängiger Anfangshaftkoeffizient $s_0(E_{\text{kin}})$ für verschiedene Proben temperaturen T_s . Es ist ein kontinuierlicher Abfall zu beobachten, der auf einen nicht-aktivierten Adsorptionsprozess hinweist. Zum Vergleich sind Ergebnisse zu THF (offene Symbole, gestrichelt) und Ethen (gestrich-punktet) eingezeichnet.

5.1.3 Bedeckungsabhängigkeit

Abbildung 5.2 zeigt durch King-and-Wells-Messungen bestimmte Haftkoeffizienten $s(t)$ für drei verschiedene Proben temperaturen T_s als farbig gepunktete Linien. Es fällt auf, dass sich der Verlauf des Haftkoeffizienten $s(t)$ mit der Proben temperatur stark ändert. Während $s(t)$ für tiefe Temperaturen (200 K) lange Zeit konstant ist, fällt $s(t)$ für $T_s = 425$ K und $T_s = 495$ K kontinuierlich mit Zeit t .

Durch die Messung der Haftkoeffizienten bei steigender Exposition kann durch die Bestimmung des Integrals $\int s(t)$ die relative Oberflächenbedeckung θ^* ermittelt werden (siehe Abschnitt 3.3.2). Simultan zur Aufnahme der King-and-Wells-Haftkurven

wurde die Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) durch die Siliziumoberfläche während der Molekularstrahlexposition aufgenommen. Eine Auswahl dieser Messungen mit den jeweils zugehörigen King-and-Wells-Haftkurven ist in Abbildung 5.5 und 5.6 dargestellt. Wie in Kapitel 3.4 genauer beschrieben wurde, wurden dafür Laserpulse mit einer Wellenlänge von $\lambda = 800$ nm auf die Probenoberfläche fokussiert und der frequenzverdoppelte Anteil des reflektierten Lichts detektiert.

Bei den SHG-Messungen während der Molekularstrahlexposition ist für alle Probentemperaturen T_s zu Beginn ein Abfall des SHG-Signals $I^{(2\omega)}$, beziehungsweise der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_s^{(2)}$, zu beobachten. Der jeweilige Abfall und dessen Steigung scheint jedoch von der Probentemperaturen T_s abzuhängen; zudem ergeben sich je nach Temperaturbereich qualitativ sehr unterschiedliche Verläufe.

Die Bedeckung bei steigender Exposition $\theta^*(t)$, wurde über die Bildung des Integrals des scheinbaren Haftkoeffizienten ermittelt. Da für den scheinbaren Haftkoeffizienten nur kleinere Unterschiede zum modellierten Haftkoeffizienten $s(t)$ aus Abbildung 5.2 bestehen, ist nur von einem vernachlässigbaren Fehler bei der Bestimmung von $\theta^*(t)$ auszugehen. Diese Auftragung ist jeweils in Abbildung 5.5 und 5.6 unten dargestellt. Die berechneten Bedeckungen sind auf die bei der Adsorption von 200 K ermittelten Maximalbedeckung normiert.

Zur besseren Übersicht sind die Messungen in zwei Temperaturbereiche unterteilt. Im Folgenden werden die Beobachtungen in beiden Temperaturbereichen separat vorgestellt. Die Messungen werden in Abschnitt 5.2.3 eingehend diskutiert.

Niedrige Probentemperaturen

In Abbildung 5.5 ist im SHG-Signal für $T_s = 80$ K und 200 K (oben) ein nahezu identischer Verlauf zu beobachten, der bei $t \approx 40$ s einen konstanten, niedrigen Wert annimmt. Jedoch zeigt der gemessene Haftkoeffizient $s(t)$ in den King-and-Wells-Kurven (mittig) eindeutige Unterschiede zwischen beiden Probentemperaturen: Die King-and-Wells-Kurve bleibt für $T_s = 80$ K konstant bei steigender Strahlexposition und fällt nicht ab, was durch eine Multilagenadsorption beziehungsweise, Kondensation erklärt werden kann. Für $T_s = 200$ K fällt der Haftkoeffizient jedoch im Bereich *b* durch Erreichen einer Maximalbedeckung steil ab. Damit wird deutlich, dass beide Fälle durch eine Messung des SH-Signals nicht unterscheidbar sind. Für $T_s = 300$ K ist im SHG-Signal im Vergleich zu den beiden gezeigten tieferen Temperaturen ein Abfall mit flacherer Steigung zu beobachten. Im Bereich *a* beginnt der Verlauf des SHG-Signals wieder zu steigen und verbleibt ab $t \approx 35$ s dann auf einem konstanten aber hohen Niveau. Die King-and-Wells-Kurve der Adsorption von 300 K zeigt im Vergleich zu den beiden gezeigten tieferen Probentemperaturen einen nur geringfügig niedrigeren Haftkoeffizienten s . Die berechneten Bedeckungen $\theta^*(t)$ bestätigen dies, in Bereich *b* eine Maximalbedeckung erreicht wird die für $T_s = 200$ K und 300 K ähnlich ist.

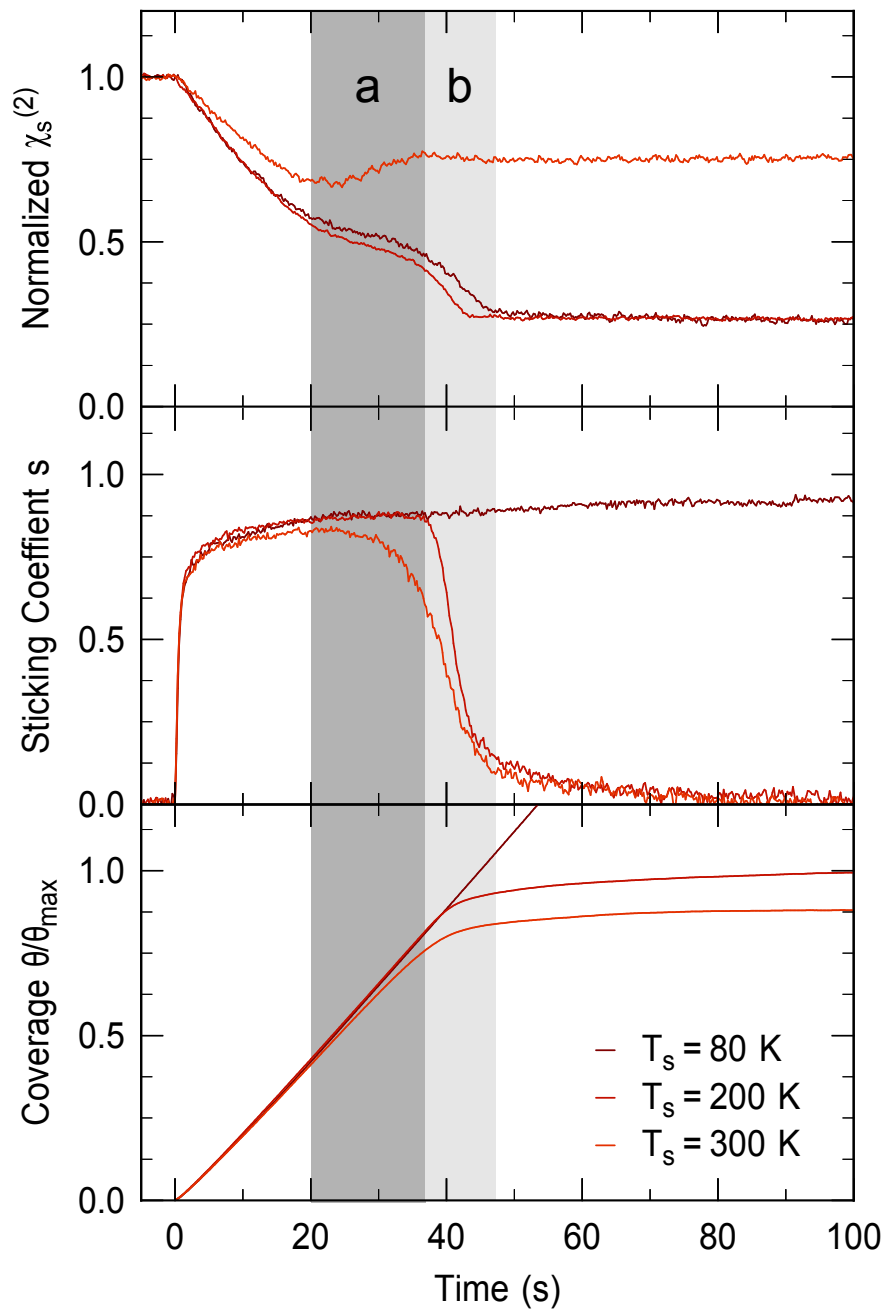


Abb. 5.5: Darstellung der simultanen Aufzeichnung der nicht-linearen Suszeptibilität (oben) und der gemessenen scheinbaren Haftkoeffizienten nach King-and-Wells (mittig) bei niedrigen Proben temperaturen T_s . Im Bereich *a* kommen im SHG-Signal bei $T_s = 300$ K Phaseneffekte zwischen resonanten und nicht-resonanten Beiträgen der nicht-linearen Suszeptibilität $\chi_{s,db}^{(2)}$ und $\chi_{s,NR}^{(2)}$ zum tragen. Die Unterschiede zwischen SHG-Signal und King-and-Wells-Messungen im Bereich *b* zeigen, dass das gemessene SHG-Signal nur sensibel auf die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und erster Adsorbatschicht ist, da die King-and-Wells-Messungen eindeutig auf eine weiter fortsetzende Adsorption bei $T_s = 80$ K hinweist. Die entsprechenden Bedeckungen θ/θ_{\max} sind unten aufgetragen und zeigen eine starke Ähnlichkeit in der Entwicklung bis zu Beginn von Bereich *b*, im Gegensatz zu den Beobachtungen im Verlauf der nicht-linearen Suszeptibilität. Sind sind auf die Maximalbedeckung θ_{\max}^* für Adsorptionen bei 200 K normiert.

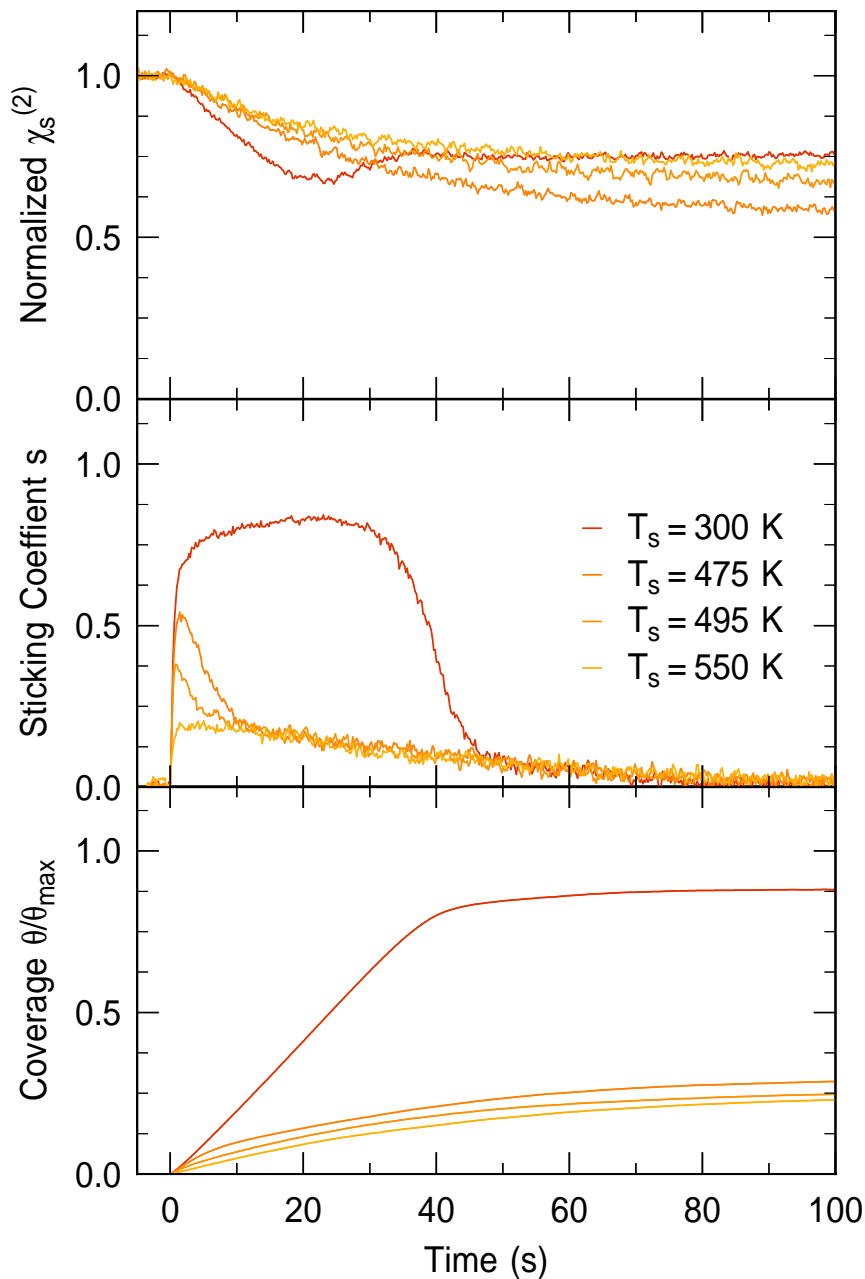


Abb. 5.6: Darstellung der simultanen Aufzeichnung von $\chi_s^{(2)}$ (oben) und gemessenen scheinbaren Haftkoeffizienten nach King-and-Wells (mittig) bei hohen Oberflächentemperaturen T_s . Der Knick in den King-and-Wells-Messkurven bei $T_s = 475$ K und 495 K legt das Vorhandensein mehrerer Adsorptionskanäle nahe. Die SHG-Messungen geben keinen deutlichen Hinweis auf die eigentlich großen Unterschiede in der Bedeckung, wie ein Vergleich mit der Auftragung $\theta(t)$ deutlich macht.

Hohe Probentemperaturen

Eine Auswahl von Messungen bei höheren Probentemperaturen ist in Abbildung 5.6 zur besseren Orientierung zusammen mit der Adsorption bei 300 K aus Abbildung 5.5 dargestellt. Das SHG-Signal von $T_s = 475$ K, 495 K und 550 K folgt, bis auf leicht unterschiedliche Endniveaus, einem annähernd gleichen Verlauf, wobei sich die Endniveaus deutlich von denen bei Adsorptionen bei tieferer Probentemperaturen aus Abbildung 5.5 unterscheiden. Auch beide King-and-Wells-Kurven liegen für große Zeiten aufeinander; sie folgen dort einem langsamen, annähernd linearen Abfall. Jedoch ist für $T_s = 475$ K und 495 K für kleine Zeiten zunächst ein höherer Haftkoeffizient in den King-and-Wells-Kurven zu beobachten, der für $T_s = 550$ K nicht zu sehen ist. Ein solcher anfänglich hoher Haftkoeffizient konnte auch für alle Probentemperaturen zwischen 425 K und 495 K beobachtet werden. Diese Messungen sind hier zur besseren Übersicht nicht alle dargestellt. Der bei hohen Temperaturen insgesamt kleinere Haftkoeffizient spiegelt sich im langsameren Bedeckungszuwachs $\theta^*(t)$ wieder (unten).

5.2 Diskussion

Im Folgenden wird die Probentemperaturabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten $s_0(T_s)$ sowie die Strahlenergieabhängigkeit $s_0(E_{\text{kin}})$ im Rahmen eines nicht-aktivierten Adsorptionspfades modelliert und diskutiert. Im Anschluss wird die Entwicklung des Haftkoeffizienten s und des gemessenen SHG-Signals bei steigender Bedeckung unter Einbezug eines weiteren Reaktionskanals erörtert.

5.2.1 Probentemperaturabhängigkeit - Einfluss der Desorption

Der Verlauf des Anfangshaftkoeffizienten $s_0(T_s)$ ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Besonderes Augenmerk fällt dabei auf den hohen Anfangshaftkoeffizienten, der bei 400 K in einem sehr schmalen Temperaturbereich abfällt. Wie eingangs beschrieben findet die Adsorption von TMA auf Si(001) unter dativer Bindung des Stickstoffatoms des TMA-Moleküls an einem D_{down} -Atom der Oberflächenrekonstruktion statt [68, 76–79]. Während die Adsorption als barriereelos beschrieben wird, wurde außerdem berichtet, dass eine Desorption von TMA fast ausschließlich intakt abläuft [68, 79]. Es liegt deshalb nahe, dass der Abfall des Anfangshaftkoeffizienten s_0 auf die einsetzende Desorption zurückzuführen ist.

Unter den Randbedingungen eines hohen Haftkoeffizienten der dativen Adsorption und einer temperaturabhängigen Desorption aus diesem Zustand soll nun die Temperaturabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten $s_0(T_s)$ aus Abbildung 5.3 modelliert werden. Dieser Haftkoeffizient spiegelt dabei das globale Verhältnis des Flusses auf

die Probe Φ_0 und Fluss von der Probe Φ wieder, beschreibt also nicht einen mikroskopischen Haftkoeffizienten für den Stoß mit dem Substrat.

Die zeitliche Bedeckungsänderung $d\theta/dt$ des dativ gebundenem Zustand I ist die Summe aus Adsorptionsrate aus der Gasphase r_a und Desorptionsrate r_d aus Zustand I (siehe Abbildung 5.7).

$$\frac{d\theta}{dt} = r_a - r_d \quad (5.1)$$

Die Adsorptionsrate r_a ist für kleine Bedeckungen konstant und proportional zum auftreffenden Teilchenfluss Φ :

$$r_a = \Phi \cdot s_a \quad (5.2)$$

mit s_a dem Haftkoeffizienten für auftreffende Teilchen in die dative Bindung. Nach Langmuir ist s_a bedeckungsabhängig: $s_a = s_0(1 - \theta)$; jedoch soll die Gleichung 5.1 für kleine Zeiten gelöst werden, wodurch diese Bedeckungsabhängigkeit vernachlässigt werden kann. Deshalb kann s_a als temperaturunabhängig betrachtet werden. Für die Desorptionsrate r_d aus dem Zustand I gilt:

$$r_d = k_d \theta \quad (5.3)$$

mit der Desorptionsratenkonstante k_d . Einsetzen in Gleichung 5.1 ergibt:

$$\frac{d\theta}{dt} = \Phi s_a - k_d \theta \quad (5.4)$$

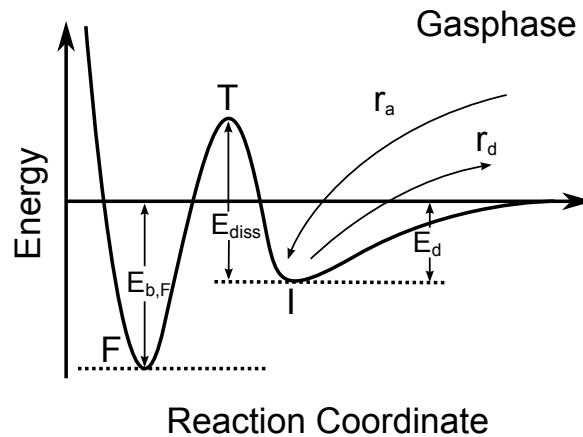


Abb. 5.7: Schematische Darstellung des Oberflächenpotentials für die Adsorption von TMA auf Si(001). Für die Modellierung von $s_0(T_s)$ wurde die Adsorption/Desorption in/aus dem Zustand I betrachtet. Die Bedeckung θ in Zustand I nimmt durch die Adsorptionsrate r_a zu und durch die Desorptionsrate r_d ab.

Wird Gleichung 5.4 gelöst, erhält man für die zeitabhängige Bedeckung:

$$\theta(t) = \frac{\Phi s_a}{k_d} [1 - \exp(-k_d t)] \quad (5.5)$$

Die Desorptionsratenkonstante k_d ist gegeben durch:

$$k_d = \nu_d \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_s}\right) \quad (5.6)$$

mit E_d der Bindungsenergie im Zustand I und ν_d dem Vorfaktor für den Desorptionsprozess. Mit $s = \theta/\Phi t$ erhält man aus Gleichung 5.5 den temperaturabhängigen Haftkoeffizienten:

$$s(t, T_s) = \frac{s_a}{k_d t} [1 - \exp(-k_d t)] \quad (5.7)$$

Zur Beschreibung der experimentellen Daten für s_0 muss nun eine Zeit gewählt werden, die mit den Zeitskalen des Experiments übereinstimmt. Dies ist für $t \approx 1$ s der Fall. Man beobachtet darüber hinaus, dass für $t > 1$ s die Variation von t nur einen sehr geringen Einfluss auf die modellierten Haftkoeffizienten hat. Der Vorfaktor ν_d liegt typischerweise in der Größenordnung der Schwingungsfrequenz des Substratgitters und wird hier mit $\nu_d = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt.

In Abbildung 5.3 ist die Anpassung des Modells bei Variation von E_d als blaue Linie eingezeichnet, aus der Anpassung ergibt sich $E_d = 1.22 \pm 0.1 \text{ eV}$. Der Fehler von 0.1 eV entsteht im Wesentlichen durch die Annahme, dass auch Werte von ν_d plausibel sein könnten, die sich um den Faktor 10 vom geschätzten Wert unterscheiden.

Da die Bindung von TMA auf Si(001) als dative Bindung zwischen dem Stickstoffatom und einem D_{down} -Atom der Si(001)-Oberfläche beschrieben wird [68, 76–78], kann die hier bestimmte Energie E_d als die Bindungsenergie dieser Reaktion angesehen werden. Vergleicht man die in anderen Arbeiten ermittelte Bindungsenergie für diesen Zustand, liegen die theoretisch bestimmten Werte etwas unter dem hier bestimmten Wert (siehe Tabelle 2.1), der einzig experimentell bestimmte Wert stimmt gut mit dieser Arbeit überein.

Es ist anzumerken, dass die oben beschriebene Modellierung der Adsorptionskinetik die experimentell bestimmten Anfangshaftkoeffizienten für den Temperaturbereich ab $T_s \geq 550 \text{ K}$ nicht gut beschreibt. Dies äußert sich durch eine große Abweichung des Modells von den gemessenen Datenpunkten in diesem Temperaturbereich. Durch eine andere Parameterwahl gelingt es nicht, den Verlauf der Daten im ganzen Temperaturbereich befriedigend wiederzugeben. Die Beschränkung auf einen Temperaturbereich könnte bedeuten, dass für beide Temperaturbereiche eine unterschiedliche Beschreibung nötig ist. Es ist also durchaus denkbar, dass für hohe Temperaturen ein weiterer Adsorptionspfad zugänglich wird, der für tiefe Temperaturen noch blockiert ist. Naheliegend ist eine aktivierte Adsorption unter Dissoziation des TMA-Moleküls. Die Dissoziation von TMA auf Si(001) unter einer Stickstoff-Kohlenstoff-Spaltung ist als

	$E_d(\text{eV})$	Methode
Cao <i>et al.</i> [68]	1.08	DFT
Mui <i>et al.</i> [74]	1.01	DFT
Carman <i>et al.</i> [80]	0.91	DFT
Carman <i>et al.</i> [80]	1.13	TPD
Cho <i>et al.</i> [79]	1.03	DFT

Tab. 5.1: Übersicht zur Bindungsenergie der dativen Bindung des TMA-Moleküls auf der Si(001)-Oberfläche.

thermodynamisch bevorzugt anzusehen: Die dissoziierte Spezies (Zustand F in Abbildung 5.8) liegt energetisch mit $E_{b,F} \approx 2.7 \text{ eV}$ unter der Energie des freien Moleküls rund 1.7 eV tiefer als das dativ gebundene, intakte Molekül (Zustand I) [68, 74, 79, 80]. Aufgrund der hohen Barriere für die Dissoziation ($E_{\text{diss}} \approx 2 \text{ eV}$ [68, 74, 79, 80]) gegenüber der niedrigeren Barriere für die Desorption ist der Dissoziationspfad jedoch kinetisch gehemmt. Auf die energetische Barriere für Dissoziation wird im nachfolgenden Abschnitt 5.2.2 zur Strahlenergieabhängigkeit noch genauer eingegangen. Trotz der bevorzugten Desorption könnte jedoch die Dissoziation stattfinden, wenn auch (aufgrund der größeren Barriere) mit geringerer Wahrscheinlichkeit. Deswegen könnten die Haftkoeffizienten für größere Temperaturen in Abbildung 5.3, die nicht gut mit dem oben beschriebenen Modell für intakte Desorption beschrieben werden können, mit dem dissoziativ ablaufenden Adsorptionspfad unter Abspaltung einer Methylgruppe erklärt werden.

5.2.2 Strahlenergieabhängigkeit

In Abbildung 5.4 sind die energieabhängigen Anfangshaftkoeffizienten $s_0(E_{\text{kin}})$ für zwei Oberflächentemperaturen T_s gezeigt. Hier zeigt sich ein kontinuierlicher Abfall der Anfangshaftkoeffizienten mit steigender kinetischer Energie, was darauf hinweist, dass der Adsorption von TMA auf Si(001) ein nicht-aktivierter Adsorptionspfad zugrunde zu liegen scheint.

In der Literatur wurde die intakte Adsorption von TMA auf Si(001) als Bindung zwischen dem Stickstoffatom des TMA-Moleküls und einem D_{down} -Atom der Si(001)-Rekonstruktion identifiziert [68, 76–78]. Wie bereits in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, ist eine Dissoziation des TMA-Moleküls für niedrige Oberflächentemperaturen und kleine Bedeckungen nicht beobachtet worden. Bei einer Betrachtung der Bindungsenergien innerhalb des TMA-Moleküls kann darauf geschlossen werden, dass die Abspaltung einer Methylgruppe bei steigender kinetischer Energie zuerst einsetzen würde [79, 80]. Da die hier gezeigten Daten zum energieabhängigen Anfangshaftkoeffizienten keine Hinweise auf einen aktivierten Adsorptionspfad geben, lässt dies den Schluss

zu, dass die N-C-Spaltung im abgedeckten Energiebereich nicht, oder nur in geringem Maße stattfinden kann. In der Tat haben theoretische Untersuchungen gezeigt, dass für die Abspaltung einer Methylgruppe, eine Barriere von $E_{\text{N-C}} \approx 1 \text{ eV}$ relativ zur Energie des freien Moleküls überwunden werden muss. Dieser Adsorptionspfad ist als „High E_{kin} “ in Abbildung 5.4 angedeutet. Würde in Molekularstrahlexperimenten diese Energie überschritten werden, könnte gegebenenfalls ein Anstieg im beobachteten Anfangshaftkoeffizienten $s_0(E_{\text{kin}})$ beobachtet werden. Wie bereits weiter oben erläutert, wurde in den hier vorliegenden Molekularstrahlexperimenten eine mittlere kinetische Energie von $E_{\text{kin}} = 544 \text{ meV}$ erreicht, womit der mögliche Adsorptionspfad über eine N-C-Dissoziation des TMA-Moleküls offensichtlich unzugänglich bleibt.

Zum Vergleich der Energieabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten $s_0(E_{\text{kin}})$ mit anderen Systemen sind in Abbildung 5.4 zusätzlich die Verläufe bei vergleichbaren Oberflächentemperaturen von THF und Ethen auf Si(001) mit eingezeichnet. Es zeigt sich, dass s_0 für TMA zwar eine ähnlich starke Energieabhängigkeit wie für THF aufweist, jedoch ist s_0 insgesamt etwas geringer. Dem gegenüber steht die sehr starke Energieabhängigkeit von Ethen: Im untersuchten Energiebereich fällt der Anfangshaftkoeffizient unter 10% des Startwertes ab, während sich sowohl für THF als auch für TMA der Anfangshaftkoeffizient nur ungefähr um die Hälfte reduziert. Wie schon eingangs erwähnt, kann eine Adsorption nur stattfinden, wenn die auftreffenden Moleküle entweder bereits über eine geringe kinetische Energie verfügen, oder die Moleküle bei der Wechselwirkung mit der Oberfläche genug Energie dissipieren können. In Abschnitt 4.2.2 wurde bereits für THF diskutiert, dass die erhöhte Molekülmasse ($m_{\text{THF}} = 72 \text{ u}$) einen positiven Effekt auf die Energiedissipation haben könnte. Auch im Fall von TMA liegt im Vergleich zu Ethen ($m_{\text{Ethen}} = 28 \text{ u}$), eine große Molekülmasse von $m_{\text{TMA}} = 59 \text{ u}$ vor. Wird die Molekülmasse als Hauptmerkmal zur Beurteilung der Energiedissipation an Oberflächen angesehen, würden die Beobachtungen aus Abbildung 5.4 der daraus entstehenden Erwartungen entsprechen, da für einen gegebene kinetische Energie E_{kin} gilt: $s_{0,\text{THF}} > s_{0,\text{TMA}} > s_{0,\text{Ethen}}$. Des Weiteren ist nicht auszuschließen, dass die Anregung innerer Freiheitsgrade bei Stößen mit der Oberfläche zu einer Umwandlung von kinetischer Energie in Anregung von Vibrationsfreiheitsgraden führt, was ebenfalls für die Adsorption hilfreich ist [120].

Interessant beim Vergleich von THF und TMA ist aber vor allem, dass trotz der unterschiedlichen Potentialverläufe (THF: in dativer Bindung als Zwischenzustand; TMA: dative Bindung als Art „Endzustand“) ein so ähnliches Verhalten beobachtet wird. In der eindimensionalen Potentialkurve erscheint es so, also ob THF viel näher an der Oberfläche reflektiert wird. Allerdings ist zu beachten, dass es sich um ein vieldimensionales Problem handelt, bei dem die Struktur der Potentialfläche für THF und TMA bis zum Erreichen der dativen Bindung offensichtlich ähnlich ist.

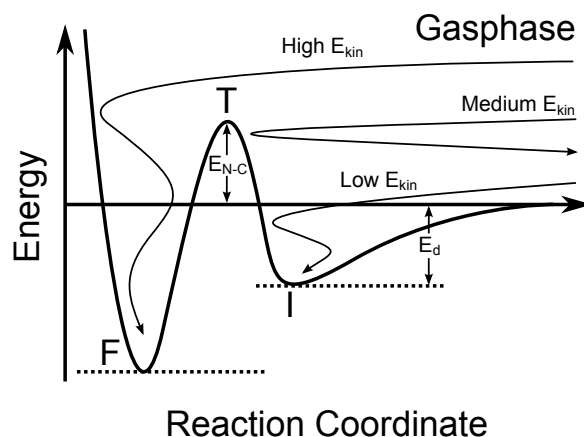


Abb. 5.8: Oberflächenpotential zur Veranschaulichung der beschriebenen Adsorptionspfade bei verschiedenen kinetischen Energien E_{kin} für TMA auf Si(001). Zur Beschreibung der energetischen Barrieren, siehe Text.

5.2.3 Bedeckungsabhängigkeit

In diesem Abschnitt soll die Entwicklung der Haftkoeffizienten s , beziehungsweise die Entwicklung der zugehörigen nicht-linearen Suszeptibilität $\chi_s^{(2)}$ bei steigender Strahl exposition diskutiert werden. Zur besseren Übersicht sind hierzu die Ergebnisse in zwei Temperaturbereiche in Abbildung 5.5 und 5.6 getrennt dargestellt; eine Diskussion erfolgt zunächst auch separat.

Niedrige Probentemperaturen

Die King-and-Wells-Messungen in Abbildung 5.5 zeigen für $T_s = 200$ K in Bereich b und für 300 K auch in Bereich a einen Einbruch im Haftkoeffizienten s . Dabei verläuft der Einbruch für $T_s = 200$ K steiler als für $T_s = 300$ K. Für kleine Bedeckungen, beziehungsweise Strahlexpositionen, bis ca $t = 20$ s, verläuft die Kurve annähernd gleich.

In beiden Fällen ist im Anschluss an einen schnellen Einbruch an a und b eine langsame Annäherung an $s = 0$ zu beobachten. Diese langsame Annäherung kann durch die Wechselwirkung mit den Kammerwänden begründet werden, deren Einfluss in Abbildung 5.2 als grün gestrichelte Linie für $T_s = 200$ K angedeutet ist.

Für $T_s = 80$ K zeigt sich ein gänzlich anderer Verlauf: Während bei 80 K der Haftkoeffizient s dem der beiden gezeigten höheren Probentemperaturen für geringe Expositionen gleicht, ist für 80 K auch bei größeren Expositionen kein Einbruch im Haftkoeffizienten zu sehen. Dies kann durch Kondensation, beziehungsweise einer Multilagenadsorption erklärt werden, die auch in der Literatur durch Methoden der multiplen internen Reflexions-Fourier-Transformationsspektroskopie [74] und PES [78] beobachtet werden konnte. Für $T_s = 80$ K ist außerdem, bis zum Einbruch im Fall von

200 K, kein Unterschied zu dieser Messung im Verlauf zu beobachten, was bedeuten könnte, dass beide Adsorptionen bis zu einer bestimmten Bedeckung dem gleichen Adsorptionsprozess unterliegen.

Diese Annahme kann durch die im SHG-Signal gemachten Beobachtungen (Abbildung 5.5, oben) unterstützt werden, die im Allgemeinen sensitiver auf elektronisch bedingte Veränderungen auf der Oberfläche sind [105]. Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, wird diese elektronische Veränderung der Halbleiteroberfläche durch Adsorbate verursacht und führt meist zu einem Abfall im SHG-Signal. Für $T_s = 80$ K und 200 K wird ein fast identischer Verlauf beobachtet, der im zeitlichen Bereich b auf einem niedrigen Niveau einen konstanten Wert annimmt. Da aber in den King-and-Wells-Messungen bei $T_s = 200$ K ein eindeutiger Abfall auf $s = 0$ zu sehen ist, kann gefolgert werden, dass die bei $T_s = 200$ K im Bereich b erreichte Maximalbedeckung auf der Oberfläche in ihrer Ausprägung der ersten Lage der Multilage entspricht. Der in den SHG-Signalen beobachtete ähnliche Verlauf bei beiden Temperaturen kann damit begründet werden, dass die Erzeugung der zweiten Harmonischen nur sensitiv auf die Grenzschicht zwischen Oberfläche und Adsorbat ist.

Vergleicht man die Messung bei $T_s = 300$ K mit denen der beiden tieferen Temperaturen, werden bei Betrachtung der SHG-Messungen größere Unterschiede sichtbar als bei Betrachtung der King-and-Wells-Messungen. Bei 300 K ist für kleine Expositionen ein Abfallen des SHG-Signals zu sehen. Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit der Steigungen der SHG-Signale mit den King-and-Wells-Kurven, fällt auf, dass sich in den King-and-Wells-Kurven nur ein minimal kleinerer Haftkoeffizient ergibt, während sich die Steigungen der SHG-Signale um ungefähr einen Faktor 2 unterscheiden. Daraus folgt, dass eine direkte Angabe des Haftkoeffizienten durch eine Bestimmung der Steigung der SHG-Signale im vorliegenden Fall nicht möglich ist.

Die unterschiedliche Steigung könnten prinzipiell zwei Ursachen haben: zum einen könnte die Bedeckungsabhängigkeit des SHG-Signals selbst temperaturabhängig sein, dieser Effekt ist bei vergleichbaren Adsorptionskonfigurationen allerdings als eher klein einzuschätzen [131]. Zum anderen könnte sich bei gleichbleibendem Haftkoeffizienten die Adsorptionsgeometrie und die damit verbundene elektronische Verteilung geändert haben, was auf die Bedeckungsabhängigkeit des SHG-Signals einen großen Einfluss haben kann. In der Tat ist zu größeren Bedeckungen dieses Phänomen deutlich sichtbar. Bei steigender Bedeckung in Bereich a kommt es im SHG-Signal zu einer Umkehr im Trend des Verlaufs, bis es schließlich auf einem konstanten Niveau verbleibt. Das konstante Niveau gibt einen Hinweis darauf, dass sich ein Gleichgewicht in der entstandenen Bedeckung einstellt, was auch durch den Abfall im Verlauf der zugehörigen King-and-Wells-Messung bestätigt wird. Allerdings verbleibt das SHG-Signal auf einem signifikant höheren Wert als beim Bedeckungsgleichgewicht der Adsorption bei 80 K beziehungsweise 200 K. Dieser Unterschied könnte entweder darauf hinweisen, dass im Fall von 300 K eine kleine Maximalbedeckung erreicht wird, oder dass ein anderes elektronisches Umfeld auf der Oberfläche das SHG-Signal nicht im gleichen Maße

abschwächt. Vergleicht man die Bedeckung $\theta(t)^*$, wird deutlich, dass für $T_s = 200$ K und 300 K ungefähr die gleiche Maximalbedeckung erreicht wird und sich auch der Verlauf bis zum Erreichen der jeweiligen Maximalbedeckung gleicht. Damit kann der Unterschied im Verlauf der nicht-linearen Suszeptibilität für $T_s = 300$ K wahrscheinlich auf die Entstehung einer anderen Adsorptionskonfiguration zurückzuführen.

Untersuchungen von Cao *et al.* haben gezeigt, dass bei Raumtemperatur ein Teil des adsorbierten TMA ab einer gewissen Mindestbedeckung dissoziiert und sich $\text{Si} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ sowie $\text{Si} - \text{CH}_3$ -Spezies bilden, was für Temperaturen unter 200 K nicht beobachtet wurde [68, 77, 78]. Neuere Arbeiten zu einem verwandten tertiären Amin (Triethylamin) haben gezeigt, dass eine beobachtete teilweise Dissoziation dieser Moleküle, unter Abspaltung einer Ethylgruppe, bei Raumtemperatur stattfindet und dieser Prozess von der Bedeckung auf der Si(001)-Oberfläche abhängt [132]. Deshalb könnte sich folgendes Bild für die Erklärung der hier gemachten Beobachtungen ergeben: für $T_s = 80$ K adsorbieren Multilagen intakter TMA-Moleküle; Für $T_s = 200$ K adsorbiert TMA ebenfalls intakt über eine dative Bindung, jedoch bilden sich keine Multilagen mehr aus; für $T_s = 300$ K entsteht zumindest teilweise eine andere Adsorptionskonfiguration, möglicherweise unter Dissoziation des TMA. Der Verlauf des SHG-Signals kann sowohl im Bereich kleiner als auch großer Bedeckung mit solch einem zusätzlichen, dissoziativen Reaktionskanal gut in Übereinstimmung gebracht werden.

Allerdings ist es auf den ersten Blick erstaunlich, dass mit der Dissoziation eine kleinere Änderung des SHG-Signals einhergehen soll, da durch die dissoziierte Spezies mehr dangling bonds gesättigt werden als durch intaktes TMA. Dies gilt insbesondere für Kurven vergleichbarer Gesamtbedeckung, also für $T_s = 200$ K und 300 K. Offensichtlich wird durch die dative Bindung und dem damit einhergehenden Elektronentransfer in die dangling bonds ein nicht-lokaler Effekt hervorgerufen, der die Absättigung der dangling bonds durch die kovalente Bindung übertrifft.

Im Fall TMA/Si(001) wurden von Cao *et al.* eine außergewöhnlich große Ladungsträgerinjektion durch intakt adsorbiertes TMA in die Siliziumoberfläche berechnet [68]. Ebenso konnte anhand von Rastertunnelmikroskopie-Bildern bei einer Adsorption bei 80 K (intakt) beobachtet werden, dass ein einziges adsorbiertes TMA-Molekül zu einer langreichweitigen Verdunklung in empty-state-Bildern führt. Beide Beobachtungen geben Grund zur Annahme, dass die intakt adsorbierte Spezies durch die große Ladungsträgerinjektion zu einem starken quenching des SHG-Signals auf der Si(001)-Oberfläche führen könnte. Die dissoziierte Spezies führt nach Cao *et al.* nicht zu einer derart großen Ladungsträgerinjektion. Auch wenn hier eine quantitative Bewertung der SHG-Signale schwierig ist, kann dieser Trend durch die Messungen bestätigt werden: Betrachtet man die hier gezeigten Adsorptionen bei $T_s = 80$ K, beziehungsweise 200 K und vergleicht sie mit der Adsorption bei 300 K, wird deutlich, dass die Unterschiede im SHG-Signal mit dem oben beschriebenen Grad der Ladungsträgerinjektion korrelieren.

Hohe Probentemperaturen

Wird bei höheren Temperaturen TMA angeboten, zeigt sich ein qualitativ völlig anderer Verlauf in den King-and-Wells-Messungen: Für $T_s = 550$ K ist ein sehr flacher, annähernd linear Abfall des Haftkoeffizienten $s(t)$ zu beobachten. Die Haftkoeffizienten bei $T_s = 475$ K und 495 K gleichen diesem Haftkoeffizient - allerdings nicht für kleine Bedeckungen. Dieser Unterschied deutet auf einen temperaturbedingten Übergang im Adsorptionsverhalten hin: Die für 300 K diskutierte Dissoziation liegt bei höheren Temperaturen T_s ebenfalls vor und ist zusätzlich gekoppelt an eine Mindestbedeckung. Die Dissoziation ist durch steigende Temperaturen beschleunigt, so dass sie in den Messungen schon bei kleineren Bedeckungen zum Tragen kommt. Dieser Trend wird bei einem Vergleich der King-and-Wells-Kurven für $T_s \geq 475$ K sichtbar. Ist die Temperatur hoch genug, kann die Bedeckungsabhängigkeit im Experiment zeitlich nicht mehr sichtbar werden und es ist schon ab $t = 0$ s die Adsorption der dissoziierten Spezies zu sehen, wie anhand des Übergangs in den King-and-Wells-Kurven zwischen 495 K und 550 K deutlich wird.

Der Übergang äußert sich jedoch nicht so stark im Verlauf der SHG-Signale für $T_s = 475$ K, 495 K und 550 K, die über den gesamten zeitlichen Verlauf eine qualitativ gleiche Annäherung an ein konstantes Niveau zeigen, das sich, bedingt durch die Temperaturabhängigkeit, leicht unterscheidet. Damit geben die SHG-Messungen keinen Hinweis auf die eigentlich großen Unterschiede in der Bedeckung, wie ein Vergleich mit der Auftragung $\theta(t)^*$ deutlich macht.

In Bild dieser Bedeckungsabhängigkeit für den Wechsel von dativer Bindung zur Dissoziation, wird für die Untersuchung zur Probentemperaturabhängigkeit der Anfangshaftkoeffizienten aus Abschnitt 5.2.1 klar, dass die dort für hohe Temperaturen aufgezeigte, schlechte Beschreibung der Adsorptionsdynamik, damit zu erklären ist, dass der Anfangshaftkoeffizient ausschließlich für die barrierelose Adsorption in den dativ gebundenen, intakten Zustand I modelliert wurde. Diese Beschreibung verliert jedoch ihre Gültigkeit, wenn auf den Zeitskalen des Experiments der Anfangshaftkoeffizient s_0 nicht mehr mit der Reaktion in den dativen Zustand bestimmt werden kann, wie es offensichtlich für alle Temperaturen über $T_s = 550$ K der Fall ist.

Kapitel 6

Adsorptionsdynamik von Cyclooctin auf Si(001)

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Untersuchungen zur Adsorptionsdynamik von Cyclooctin (C_8H_{12} , $m = 108 \text{ u}$) auf der Si(001)-Oberfläche. Aufgrund der eigentlich linearen Geometrie der sp-hybridisierten C-Atome weisen zyklische Alkine eine große Ringspannung auf [81]. Durch diese Ringspannung gelten diese Moleküle als instabil, beziehungsweise besonders reaktiv.

Für die Untersuchung der Adsorptionsdynamik wurde die Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten über einen weiten Temperaturbereich gemessen, insbesondere um den qualitativen Verlauf der Potentialkurve zu bestimmen. Dabei wurde ein Adsorptionspfad ohne Zwischenzustand ermittelt.

6.1 Experimentelle Ergebnisse

Cyclooctin unterscheidet sich von den bisher vorgestellten Molekülen THF und TMA durch den wesentlich geringeren Dampfdruck bei Raumtemperatur (25 mbar). Dadurch war es nicht möglich, ausreichende Mengen Cyclooctin in die Gasphase zu bringen, um es für einen regulären Molekularstrahlbetrieb über ein Puffervolumen zu nutzen (siehe Kapitel 3). Stattdessen wurde ein Flacon mit Cyclooctin über ein Ventil direkt mit der Molekularstrahldüse verbunden, wodurch sich bei offenem Ventil ein konstanter Druck in der Düsenkammer einstellte, der wiederum proportional zum Teilchenfluss in die Messkammer ist. Da der Teilchenfluss bei den Experimenten im Fall von Cyclooctin trotzdem sehr gering war, konnte kein verwertbarer Druckanstieg in der Messkammer festgestellt werden, der sich für eine Messung der Haftkoeffizienten über das King-and-Wells-Verfahren eignet. Dies könnte durch eine vergleichsweise starke Haftung von Cyclooctin an den Kammerwänden begründet sein. Deshalb wurden zum einen SHG-Messungen von der Si(001)-Oberfläche während der Dosierung von Cyclooctin bei unterschiedlichen Proben-temperaturen T_s durchgeführt und zum anderen Auger-Spektren von Proben aufgenommen, die bei unterschiedlichen Proben-temperaturen T_s der jeweils gleichen Cyclooctindosis ausgesetzt waren.

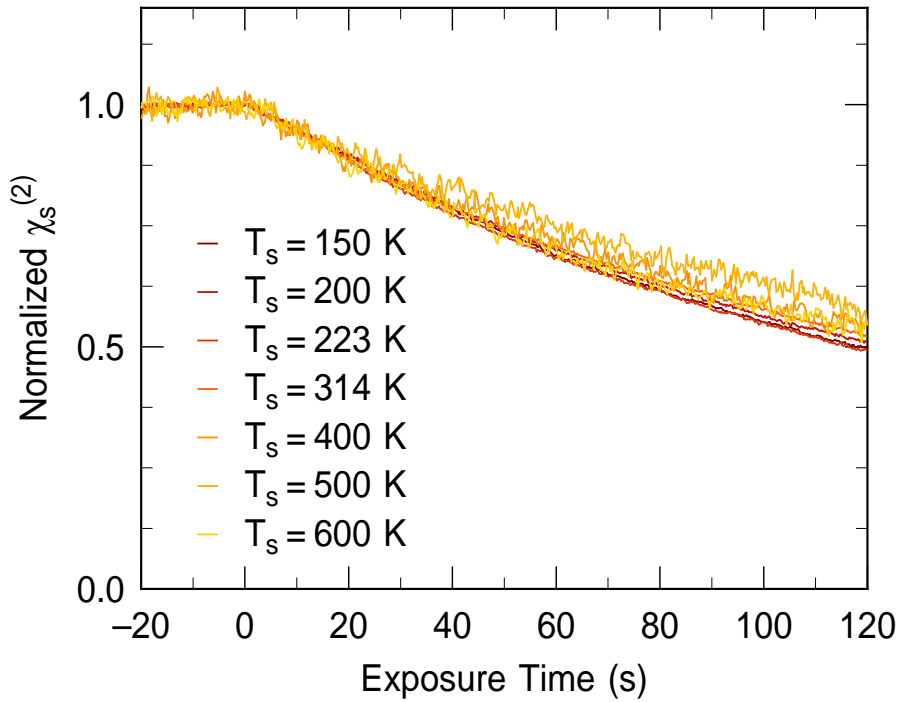


Abb. 6.1: Nicht-lineare Suszeptibilität der Si(001)-Oberfläche bei konstantem Fluss von Cyclooctin auf die Probe für verschiedene Oberflächentemperaturen T_s . Der Verlauf ist im gesamten untersuchten Temperaturbereich annähernd gleich.

6.1.1 SHG Messungen

Über die Messung des SHG-Signals von der Probenoberfläche während einer Strahl exposition können, wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, Rückschlüsse bezüglich der Absättigungsrate der dangling bonds gezogen und damit die Reaktionsraten beziehungsweise die Haftkoeffizienten s mit der Siliziumoberfläche bestimmt werden. Wie in den Experimenten zur Adsorption von TMA/Si(001) wurde das Licht eines gepulsten Ti:Saphir-Lasers mit $\lambda = 800$ nm auf die Probe fokussiert und im Anschluss der frequenzverdoppelte Anteil des reflektierten Lichts gemessen.

In Abbildung 6.1 ist das zeitabhängige SHG-Signal der Oberfläche während jeweils gleichem Teilchenfluss von Cyclooctin bei verschiedenen Probertemperaturen T_s dargestellt. Während des Strahlbetriebs wurde die Probe auf konstanter Temperatur T_s gehalten. Die SHG-Signale sind, wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, auf den Anfangswert normiert, da das SHG-Signal der sauberen Si(001)-Oberfläche selbst auch temperaturabhängig ist.

Mit Beginn der Strahl exposition, bei $t = 0$ s, ist jeweils ein Abfall im SHG-Signal zu beobachten. Zunächst ist auffällig, dass die Anfangssteigungen der SHG-Signale für die untersuchten Probertemperaturen annähernd gleich sind und die Verläufe der SHG-Signale kontinuierlich abfallen. Als proportionales Maß für den Anfangshaftko-

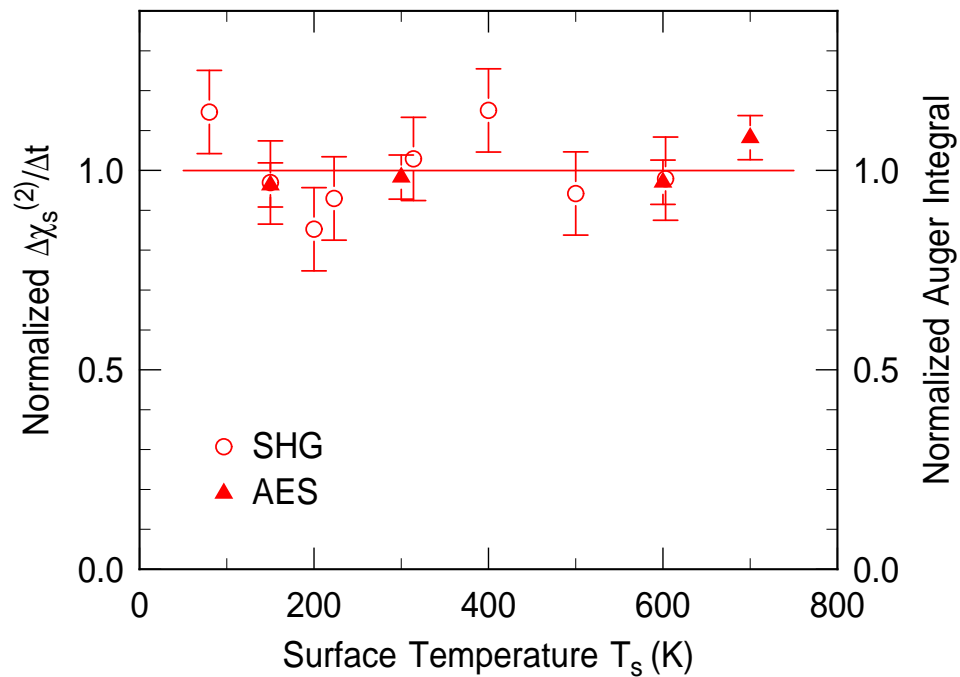


Abb. 6.2: Zusammenstellung der Auswertungen von SHG- und AES-Messungen. Die gezeigten Daten sind zum besseren Vergleich jeweils auf ihr Mittel normiert. Eine systematische Abhängigkeit der Reaktivität von der Proben­temperatur T_s ist nicht zu erkennen.

effizienten $s_0(T_s)$ wurde die Steigung der gezeigten Signalverläufe innerhalb der ersten 10 s nach Beginn der Cyclooctinexposition bestimmt. Die so ausgewerteten Anfangssteigungen bei der jeweiligen Proben­temperatur sind in Abbildung 6.2 aufgetragen. Es zeigt sich auch hier, dass die Anfangssteigung und damit der Anfangshaf­tkoeffizient von der Temperatur unabhängig ist.

6.1.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Während Kohlenstoff mittels der Auger-Elektronen-Spektroskopie meist als unerwünschte Oberflächenkontamination identifiziert werden soll, dient es hier als Maß für die Bedeckung der Oberfläche mit Cyclooctin. Für die Cyclooctinexposition wurde die Silizium Probe wie bei den oben beschriebenen SHG-Untersuchungen bei vier verschiedenen Proben­temperaturen T_s jeweils für 120 s dem selben Teilchenfluss Cyclooctin ausgesetzt. Im Anschluss wurde der dadurch mit Cyclooctin bedeckte Bereich bei $T_s = 80$ K mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie untersucht. Die Auger-Spektren wurden, über einen Lock-in-Verstärker, als Änderung der Zählrate bei der jeweiligen kinetischen Energie ($dN(E)/dE$) erfasst. Die Primärenergie der Elektronen aus der Elektronenquelle des Spektrometers betrug 2.5 keV.

Abbildung 6.3 zeigt die Auger-Spektren im Bereich von Silizium und Kohlenstoff

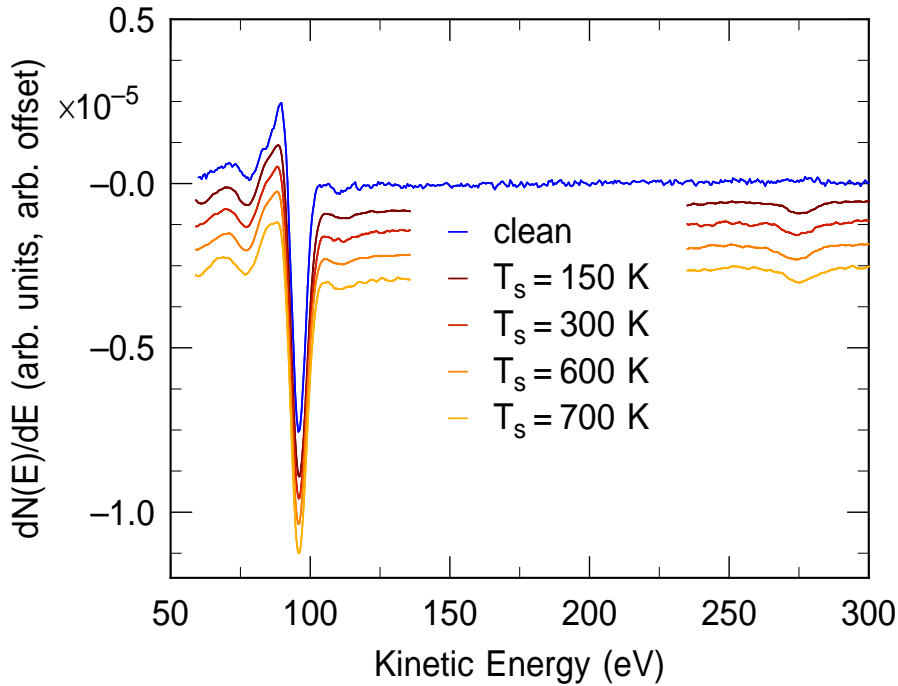


Abb. 6.3: Auger-Spektren der Si(001)-Oberfläche, aufgenommen bei $T_s = 80$ K. Die Spektren sind jeweils auf den Spitze-Spitze-Wert der LMM-Auger-Elektronen des Silizium-Peaks bei $E_{\text{kin,AES}} = 96$ eV normiert. Vier Spektren entstanden nach jeweils gleicher Cyclooctinexposition, adsorbiert bei verschiedenen Proben temperaturen T_s . Ein Spektrum einer sauberen Siliziumoberfläche ist zum Vergleich eingezeichnet (blau).

der bedeckten Bereiche. Zusätzlich ist noch ein Übersichtsspektrum einer sauberen Siliziumprobe eingezeichnet (blau). Für alle Spektren sind nach der Cyclooctinexposition ausgeprägte Peaks zu sehen, die den LMM-Auger-Elektronen des Siliziums ($E_{\text{AES}} = 96$ eV) und den KLO-Auger-Elektronen des Kohlenstoffs ($E_{\text{AES}} = 275$ eV) zugeordnet werden können [133]. Zur Normierung der dargestellten Intensität wurden jeweils der gegenüber dem Kohlenstoff weitaus dominantere Spitze-Spitze-Wert des Siliziums zwischen $E_{\text{AES}} = 91$ eV und 96 eV verwendet. Während Abbildung 6.3 der Übersicht dient, soll Abbildung 6.4 einen genaueren Blick auf die Kohlenstoffintensität und damit auf die Cyclooctinbedeckung um $E_{\text{AES}} = 275$ eV geben. Um die Kohlenstoff-Peaks besser bewerten zu können, wurde die Peakfläche des Bereichs nach Abzug des Untergrunds bestimmt, wobei die Bestimmung des Untergrunds als größte Fehlerquelle bei der Bildung dieser Integrale gewertet werden kann. Sowohl die Peaktiefen in den $dN(E)/dE$ -Spektren, als auch die Flächen der Kohlenstoff-Auger-Spektren sind vergleichbar stark ausgeprägt, beziehungsweise vergleichbar groß. Das Ergebnis dieser Auswertung ist zusammen mit den Ergebnissen aus den SHG-Untersuchungen in Abbildung 6.2 gezeigt. Auch hier zeigt sich keine Abhängigkeit des so ermittelten Maßes für $s_0(T_s)$.

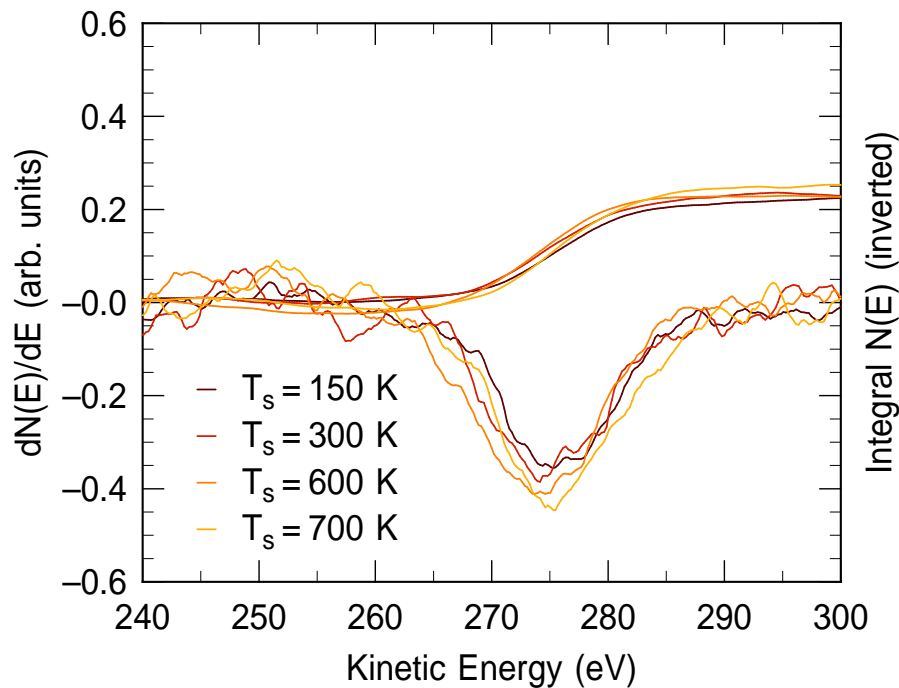


Abb. 6.4: Ausschnitt des Auger-Spektrums von Kohlenstoff nach der Adsorption der jeweils gleichen Cyclooctindosis, bei verschiedenen Proben Temperaturen T_s . Zur besseren Beurteilung sind die negierten Integrale der Peaks mit eingezeichnet.

6.2 Diskussion

Eine quantitative Auswertung der Haftkoeffizienten ist in beiden vorgestellten Experimenten vergleichsweise schwierig beziehungsweise nicht möglich, da beim Strahlbetrieb kein verwertbarer Druckanstieg in der Messkammer detektiert werden konnte, um eine direkte Bestimmung der Haftkoeffizienten, zum Beispiel über das King-and-Wells-Verfahren durchzuführen oder den Teilchenfluss absolut zu quantifizieren. Allerdings lassen sich auch schon aus der qualitativen Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten wichtige Aussage über den Verlauf der Potentialkurve ableiten.

Die in Abbildung 6.1 gezeigten Verläufe der nicht-linearen Suszeptibilität als Funktion der Dosis deuten darauf hin, dass sich die Absättigungsraten der dangling bonds durch Adsorption von Cyclooctin bei unterschiedlichen Proben Temperaturen T_s kaum, beziehungsweise nicht unterscheidet. Wie bereits in den Grundlagen und weiteren vorhergegangenen Kapiteln erwähnt, ist die Absättigungsrate der dangling bonds bei gleichem Teilchenfluss Φ proportional zum Haftkoeffizienten s zwischen Adsorbat und Oberfläche. Mehrfach konnte zum Beispiel anhand der Adsorption von Wasserstoff gezeigt werden, dass diese Abhängigkeit genutzt werden kann, um den Haftkoeffizienten s zu bestimmen [26, 105, 107, 108, 134–141]. Da sich die Absättigungsraten bei den hier gezeigten Untersuchungen eben gerade nicht signifikant von einander unterschei-

den, kann gefolgert werden, dass die Probentemperatur T_s im untersuchten Bereich bei der Reaktion von Cyclooctin auf Si(001) keinen bedeutenden Einfluss auf den Haftkoeffizienten $s(T_s)$ hat. Man muss allerdings beachten, dass sich die Antwort des SHG-Signals auf die Bedeckung, das heißt auf α , unter bestimmten Umständen mit der Temperatur ändern kann [131]. Deshalb wurden die ergänzenden Messungen mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie durchgeführt.

Abbildung 6.4 zeigt, dass sich auch der Kohlenstoff-Peak in den Auger-Spektren der Adsorptionsexperimente bei verschiedenen Probentemperaturen T_s nur sehr geringfügig unterscheidet. Daraus kann geschlossen werden, dass die Menge an Cyclooctin auf der Oberfläche nach der Adsorption jeweils gleich groß ist. Die Bedeckung der Oberfläche θ hängt vom Teilchenfluss Φ und dem Haftkoeffizienten s ab: $\theta(t) = \Phi \int s(t)$. Da das Auger-Signal der jeweiligen adsorbierten Spezies proportional zur Bedeckung θ ist, kann es somit bei jeweils gleichem Fluss Φ genutzt werden, um eine Aussage darüber zu treffen, ob bei unterschiedlichen Bedingungen unterschiedliche Haftkoeffizienten s vorliegen.

Dadurch dass bei allen vier Expositionen der selbe Cyclooctinfluss Φ vorlag, kann gefolgert werden, dass der Haftkoeffizient s bei den untersuchten Probentemperaturen T_s über die Exposition von $\Delta t = 120$ s ebenfalls gleich war. Da es sich nicht um eine *in-situ* Messung handelt, ist jedoch nicht grundsätzlich auszuschließen, dass sich während der Exposition unterschiedliche Haftkoeffizienten bei unterschiedlichen Probentemperaturen entwickelt haben könnten, die dennoch zu einer gleichen Bedeckung θ geführt haben. Dies ist jedoch durch die Ergebnisse der SHG-Messungen auszuschließen.

In Abbildung 6.2 sind die Auswertungen beider Untersuchungsmethoden zusammengefasst. Die gezeigten Daten sind dabei zum besseren Vergleich jeweils auf ihr Mittel normiert. Es wird deutlich, dass keine systematische Abhängigkeit der Reaktivität von der Probentemperatur T_s besteht. Daraus kann gefolgert werden, dass Cyclooctinmoleküle barriereelos auf der unbedeckten Si(001)-Oberfläche adsorbieren und im untersuchten Temperaturbereich nicht wieder desorbieren. Eine Skizze dieses Adsorptionspfades ist in Abbildung 6.5 gezeigt. Diese Ergebnisse stehen auch in guter Übereinstimmung mit STM-Experimenten von Mette *et al.*, die sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei Tieftemperatur im wesentlichen das gleiche Adsorptionsverhalten beobachteten [10].

Durch die beschriebenen Beobachtungen unterscheidet sich die Adsorptionsdynamik von Cyclooctin nicht nur grundlegend von den anderen beiden in dieser Arbeit untersuchten Systemen THF und TMA, sondern stellt damit auch im Allgemeinen eine Ausnahme bei der Reaktion von organischen Molekülen und Halbleiteroberflächen dar, die typischerweise über einen Reaktionskanal mit Zwischenzustand ablaufen. Hier eignet sich besonders ein Vergleich mit dem einfachsten Molekül mit einer C-C-Dreifachbindung: Experimentelle Untersuchungen zum einfachsten Alkin, dem Acetylen (C_2H_2) haben gezeigt, dass die Reaktion in den chemisorbierten End-

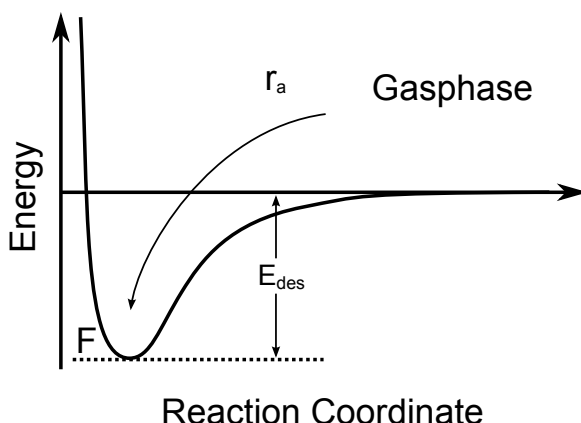


Abb. 6.5: Oberflächenpotential zur Beschreibung des Adsorptionspfades von Cyclooctin auf Si(001). Die Adsorptionsrate r_a hat keinen gegenläufigen temperaturabhängigen Prozess, wodurch der Haftkoeffizient $s_0(T_s)$ ebenfalls als temperaturunabhängig beschrieben werden kann.

zustand über einen Zwischenzustand erfolgt. Dabei wurde eine Barrierendifferenz von $\varepsilon_d - \varepsilon_a \approx 0.08 \text{ eV}$ bestimmt [142]. Sowohl experimentell als auch theoretisch wurden zwei Adsorptionskonfigurationen identifiziert (*on-top* und *end-bridge*). Dabei wurde für die *on-top*-Konfiguration, entgegen dem experimentellen Befund, ein barriereloser Pfad berechnet. Da die Adsorption von Cyclooctin eben gerade nicht über einen solchen Zwischenzustand abläuft, die Oberflächenreaktion aber über den selben Typ der funktionalen Gruppe stattfindet, muss dieser Unterschied seinen Ursprung in anderen Merkmalen haben. Es ist deshalb naheliegend, dass die eingangs beschriebene Ringverspannung innerhalb des Cyclooctinmoleküls die signifikanten Unterschiede in der Reaktivität ausmacht.

Im Gegensatz dazu verhalten sich lineare und zyklische Alkene sehr ähnlich. Bei diesen Systemen konnte gezeigt werden, dass zwar quantitative Unterschiede in den Energien des Adsorptionspfades bestehen, jedoch der grundlegende Mechanismus, nämlich die Adsorption über einen Zwischenzustand, erhalten bleibt [59, 95].

Der hier eindeutig nachgewiesene direkte Adsorptionspfad von Cyclooctin eröffnet dann auch neue Möglichkeiten in der Funktionalisierung von Halbleiteroberflächen mit organischen Molekülen. Während typischerweise für multifunktionale Moleküle aufgrund der hohen Reaktivität aller funktionalen Gruppen keine selektive Adsorption beobachtet wird, könnte dies für funktionalisierte Cyclooctine anders sein: Durch den direkten Reaktionskanal sollten selbst Moleküle, die über die als *R* in Abbildung 6.6 bezeichnete funktionale Gruppe im Zwischenzustand adsorbieren, aufgrund der endlichen Lebensdauer dieses Zustands mit hoher Wahrscheinlichkeit über die Dreifachbindung des Cyclooctins kovalent an die Siliziumoberfläche anbinden.

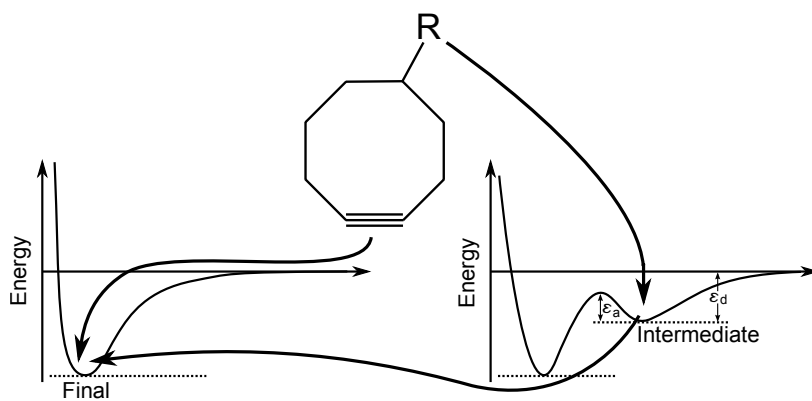


Abb. 6.6: Schematische Darstellung zum Prinzip der Chemoselektivität von Cyclooctin-derivaten. Der Reaktionskanal über die C-C-Dreifachbindung ist im Gegensatz zu dem der anderen funktionalen Gruppe R direkt, wodurch die kovalente Substratanbindung über die C-C-Dreifachbindung stattfindet.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Adsorptionsdynamik von Tetrahydrofuran, Trimethylamin und Cyclooctin auf der Si(001)-Oberfläche zu untersuchen. Es wurde gezeigt, dass alle drei Moleküle einen grundlegend unterschiedlichen Adsorptionspfad und damit verbunden unterschiedliche Potentialkurven aufweisen. Zur Charakterisierung der zugehörigen Adsorptionsdynamik wurde die Molekularstrahltechnik mit mehreren Analysemethoden, insbesondere zur Bestimmung von Haftkoeffizienten, kombiniert. Dazu zählt die King-and-Wells-Methode, die Messung optischen Frequenzverdopplung (SHG) an Oberflächen, sowie die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES). Durch die Verwendung der Molekularstrahltechnik konnten Adsorptionsexperimente insbesondere bei wohl definierter, variabler kinetischer Energie E_{kin} der Moleküle im Strahl durchgeführt werden. Die King-and-Wells-Methode sowie die Messung des SHG-Signals während der Strahlexposition erlaubten dabei eine *in-situ*-Messung des Haftkoeffizienten s beziehungsweise der Reaktivität der Adsorbate auf der Oberfläche. Die Kombination der Messung des Anfangshaftkoeffizienten s_0 bei verschiedenen kinetischen Energien $s_0(E_{\text{kin}})$ mit Messungen von s_0 als Funktion der Oberflächentemperatur lassen weitgehende Aussagen über die Potentialkurve der untersuchten Systeme und der zugehörigen Adsorptionsdynamik, zum Beispiel bezüglich der Energiedissipation beim Oberflächenstoß zu.

Mit Tetrahydrofuran wurde ein zyklischer Ether untersucht, der eigentlich als reaktionsträge gilt und gerade deswegen häufig als Lösungsmittel eingesetzt wird. Durch die hier durchgeführten Molekularstrahlexperimente konnte allerdings gezeigt werden, dass Tetrahydrofuran bei geringen Strahlenergien E_{kin} und Proben Temperaturen T_s mit einem hohen Anfangshaftkoeffizienten von $s_0 \simeq 0.9$ auf der Si(001)-Oberfläche adsorbiert, also eine hohe Reaktivität aufweist. Erst wenn eine Proben temperatur von ca. 350 K überschritten wird, fällt der Anfangshaftkoeffizient ab, bis er bei ca. 700 K unter $s_0 = 0.2$ liegt. Dieser Verlauf des Anfangshaftkoeffizienten konnte qualitativ und quantitativ mit einer Adsorption unter Beteiligung eines Zwischenzustands beschrieben werden; die Differenz der Energiebarrieren für Desorption und Konversion in den Endzustand wurde zu $\varepsilon_d - \varepsilon_a = 0.32 \pm 0.04 \text{ eV}$ ermittelt. Die Energieabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten $s_0(E_{\text{kin}})$ lässt direkt auf einen nicht-aktivierten Prozess schließen, ein Vergleich der Energieabhängigkeit von $s_0(E_{\text{kin}})$ für Tetrahydrofuran mit

Ethen zeigt, dass die Energiedissipation von Tetrahydrofuran wesentlich effizienter abläuft. Die Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten wurde über die Existenz eines extrinsischen Precursors erklärt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zu Tetrahydrofuran auf Si(001) stellen die erste Untersuchung der Adsorptionsdynamik organischer Moleküle mit Sauerstoff als Heteroatom dar.

Trimethylamin reagiert mit dem D_{down} -Atom der Si(001)-Oberfläche unter Beteiligung des ungebundene Elektronenpaares des Stickstoffs und wird im Gegensatz zu vielen anderen Aminen auf der Oberfläche als stabiles, dativ gebundenes Molekül beschrieben. Über die systematische Untersuchung des Haftkoeffizienten s in Abhängigkeit der Proben temperatur T_s und der Strahlenergie E_{kin} konnte mittels Molekularstrahltechnik die Adsorptionsdynamik dieses Systems im Detail charakterisiert werden. Dabei zeigt sich, dass der Anfangshaftkoeffizient $s_0(T_s) \simeq 0.9$ bis zu einer Temperatur von ca. 400 K einen konstant hohen Wert annimmt, dann aber innerhalb eines sehr schmalen Temperaturbereichs abfällt. Durch die Modellierung des Anfangshaftkoeffizienten unter Einbezug der Adsorption und Desorption in beziehungsweise aus dem dativ gebundenen Zustand konnte die Barriere für den Desorptionsprozess mit $E_d = 1.22 \pm 0.1$ eV bestimmt werden. Wird der Haftkoeffizient bei höheren Temperaturen und bei steigender Exposition betrachtet, wird ein weiterer Reaktionspfad sichtbar, der der Dissoziation des Trimethylamins zugeordnet wurde. Insbesondere durch den Vergleich von King-and-Wells-Kurven mit der simultan gemessenen optische Frequenzverdopplung an der Oberfläche konnte das Produkt dieses zusätzlichen Reaktionspfads klar von den intakten, dativ gebundenen Molekülen unterschieden werden. Da die hier untersuchte Energieabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten $s_0(E_{\text{kin}})$ keinen Hinweis auf einen aktivierten Adsorptionspfad ergab, wird das Auftreten des neuen Reaktionskanals auf eine bedeckungsabhängige Reduktion der allgemein als hoch angenommenen Barriere für die N-C Dissoziation zurückgeführt.

Mit Cyclooctin wurde das kleinste bei Normalbedingungen stabile, zyklische Alkin untersucht. Cycloalkine weisen aufgrund der C-C-Dreifachbindung eine hohe Reaktivität auf, die durch die Verspannung innerhalb des Rings zusätzlich gesteigert wird. In dieser Arbeit konnte mittels einer Kombination von Molekularstrahl, SHG und AES eindeutig nachgewiesen werden, dass Cyclooctin ohne Zwischenzustand über einen direkten, barrierelosen Reaktionskanal auf Si(001) adsorbiert. Damit stellt Cyclooctin bezüglich des Reaktionsverhalten eine Ausnahme unter den organischen Molekülen dar. Insbesondere für die weitere Verwendung von substituierten Cyclooctinen für die Funktionalisierung von Halbleiteroberflächen stellt dieses Ergebnis eine sehr wichtige Erkenntnis dar.

Kapitel 8

Summary

The adsorption dynamics of tetrahydrofuran, trimethylamine and cyclooctyne on the Si(001)-surface was studied by means of molecular beam techniques. It was shown that all three molecules follow a fundamentally different adsorption pathway and therefore feature a different potential energy surface. To characterize the adsorption dynamics, sticking coefficients were measured using the King-and-Wells method, optical second harmonic generation (SHG) and Auger electron spectroscopy (AES). By using a molecular beam, adsorption experiments were performed at a well defined kinetic beam energy E_{kin} of the impinging molecules. The King-and-Wells-method as well as the measurement of the SHG-Signal during molecular beam exposure allowed the *in-situ* evaluation of the sticking coefficient s or the reactivity of adsorbates on the sample surface. By combining the measurements of the initial sticking coefficient s_0 at different kinetic beam energies E_{kin} and at different sample temperatures T_s a clear picture of the potential energy surfaces, the corresponding adsorption dynamics, and the energy dissipation of the systems could be drawn.

Tetrahydrofuran is a cyclic ether, which is often used as a solvent because of its inert behavior towards other organic molecules. In contrast, the molecular beam experiments performed in this work show that tetrahydrofuran reacts with a high initial sticking probability of $s_0 \simeq 0.9$ on the Si(001)-surface when adsorbed at low kinetic beam energies E_{kin} and surface temperatures T_s . The initial sticking coefficient remains at this level up to surface temperatures of $T_s \approx 350$ K, at higher surface temperatures, the initial sticking coefficient drops and reaches $s_0 = 0.2$ at $T_s \approx 700$ K. This temperature dependence was qualitatively and quantitatively described by taking into account an intermediate state in the adsorption pathway. The difference of the energy barriers for conversion from the intermediate state into the final state and desorption back into the gas phase were determined to be $\varepsilon_d - \varepsilon_a = 0.32 \pm 0.04$ eV. From the dependence of the initial sticking coefficient on kinetic beam energy, $s_0(E_{\text{kin}})$, a non-activated reaction channel was concluded. When comparing the energy dependence of tetrahydrofuran with that of ethylene, a much better energy dissipation in the case of tetrahydrofuran can be deduced. The coverage dependence of the sticking coefficient was correlated to an extrinsic precursor. The work shown here presents the first investigation of the adsorption dynamics of an organic molecule which contains

an oxygen atom as its functional group.

Trimethylamine reacts with the D_{down} -atom of the Si(001)-surface by donating its electron lone-pair of the nitrogen atom. Trimethylamine does not react via an proton-transfer on the silicon surface but instead remains stable in its dative bond. By the systematic investigations of the initial sticking coefficient at different sample temperatures T_s and kinetic beam energies E_{kin} , the adsorption dynamics could be characterized in detail. The initial sticking coefficient $s_0(T_s)$ remained constant at $s_0 \simeq 0.9$ up to a surface temperature of $T_s \approx 400$ K; above this temperature, the initial sticking coefficient drops within a very narrow temperature range. By considering the adsorption in and desorption out of the dative bond state, a energetic barrier for the desorption process of $E_d = 1.22 \pm 0.1$ eV was determined. However, when evaluating the sticking coefficient at increasing surface coverage, an additional reaction channel is observed which was correlated to the dissociation of the trimethylamine. Especially by comparing the King-and-Wells measurements with the simultaneously recorded SHG-traces, the product of this dissociative reaction could be distinguished from the intact, datively bond molecule. Because the measured energy dependence of the initial sticking coefficient $s_0(E_{\text{kin}})$ gave no indication of an activated adsorption pathway, the dissociation is correlated to a coverage dependent reduction of the originally high energy barrier of the N-C-dissociation of trimethylamine molecules.

By performing experiments on cyclooctyne, the smallest cyclic alkyne which is stable at room temperature, was investigated. Cycloalkynes are characterized by the high reactivity of their triple bond, which is further enhanced by the ring strain present due to the cyclic molecular structure. Using a combination of molecular beam techniques with second harmonic generation measurements and Auger electron spectroscopy, it was shown that cyclooctyne reacts via a direct reaction channel with the Si(001)-surface, without the involvement of an intermediate state. Thereby, the reaction of cyclooctyne on Si(001) is an exception when compared to other reactions of organic molecules with semiconductor surfaces. Especially with respect to further use of substituted cyclooctynes, this results represents an important step towards controlled functionalization of semiconductor surfaces.

Literaturverzeichnis

- [1] R. A. Wolkow, *Controlled Molecular Adsorption on Silicon: Laying a Foundation for Molecular Devices*, Annu. Rev. Phys. Chem. **50**, 413 (1999).
- [2] R. J. Hamers, S. K. Coulter, M. D. Ellison, J. S. Hovis, D. F. Padowitz, M. P. Schwartz, C. M. Greenlief, and J. N. Russell, *Cycloaddition Chemistry of Organic Molecules with Semiconductor Surfaces*, Acc. Chem. Res. **33**, 617 (2000).
- [3] M. A. Filler and S. F. Bent, *The Surface as Molecular Reagent: Organic Chemistry at the Semiconductor Interface*, Prog. Surf. Sci. **73**, 1 (2003).
- [4] J. Yoshinobu, *Physical Properties and Chemical Reactivity of the Buckled Dimer on Si(100)*, Prog. Surf. Sci. **77**, 37 (2004).
- [5] T. R. Leftwich and A. V. Teplyakov, *Chemical manipulation of multifunctional hydrocarbons on silicon surfaces*, Surface science reports **63**, 1 (2008).
- [6] F. Tao, S. L. Bernasek, Z. Yuan, W. C. Ying, Y. Qu, K. Han, K. T. Wong, S. F. Bent, A. V. Teplyakov, K. S. Yong, *et al.*, *Functionalization of semiconductor surfaces*, (2012).
- [7] L. Clemen, R. M. Wallace, P. A. Taylor, M. J. Dresser, W. J. Choyke, W. H. Weinberg, and J. T. Yates, *Adsorption and Thermal-Behavior of Ethylene on Si(100)-(2x1)*, Surf. Sci. **268**, 205 (1992).
- [8] C. H. Chung, W. J. Jung, and I. W. Lyo, *Trapping-Mediated Chemisorption of Ethylene on Si(001)-C(4 X 2)*, Phys. Rev. Lett. **97**, 116102 (2006).
- [9] M. A. Lipponer, N. Armbrust, M. Dürr, and U. Höfer, *Adsorption dynamics of ethylene on Si(001)*, J. Phys. Chem. **136**, 144703 (2012).
- [10] G. Mette, M. Dürr, R. Bartholomäus, U. Koert, and U. Höfer, *Real-space adsorption studies of cyclooctyne on Si(001)*, Chem. Phys. Lett. **556**, 70 (2013).
- [11] J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, and D. R. Hamann, *Si(100) Surface Reconstruction - Spectroscopic Selection of a Structural Model*, Phys. Rev. Lett. **35**, 729 (1975).

- [12] J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, and D. R. Hamann, *Si (100) Surface .3. Surface Reconstruction*, Phys. Rev. B **14**, 588 (1976).
- [13] J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, D. R. Hamann, H. D. Hagstrum, and T. Sakurai, *Hydrogen Chemisorption on the 100 (2 X 1) Surfaces of Si and Ge*, Surf. Sci. **70**, 654 (1978).
- [14] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon*, J. Chem. Phys. **30**, 917 (1959).
- [15] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth, *Si(001) Dimer Structure Observed with Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **55**, 1303 (1985).
- [16] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, *Scanning Tunneling Microscopy of Si(001)*, Phys. Rev. B **34**, 5343 (1986).
- [17] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, *Electronic and Geometric Structure of Si(111)-(7x7) and Si(001) Surfaces*, Surf. Sci. **181**, 346 (1987).
- [18] R. Konecny and D. J. Doren, *Adsorption of Water on Si(100)-(2x1): A Study with Density Functional Theory*, J. Chem. Phys. **106**, 2426 (1997).
- [19] D. Chadi, *Atomic and electronic structures of reconstructed Si (100) surfaces*, Physical Review Letters **43**, 43 (1979).
- [20] R. A. Wolkow, *Direct Observation of an Increase in Buckled Dimers on Si(001) at Low-Temperature*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1992).
- [21] P. Krüger and J. Pollmann, *Dimer Reconstruction of Diamond, Si, and Ge (001) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (1995).
- [22] E. L. Bullock, R. Gunella, L. Patthey, T. Abukawa, S. Kono., C. R. Natoli, and L. S. O. Johansson, *Surface Core-Level Photoelectron Diffraction from Si Dimers at the Si(001)-(2 X 1) Surface*, Phys. Rev. Lett. **74**, 2756 (1995).
- [23] R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nicholls, and S. A. Flodstrom, *Experimental Studies of the Dangling-Bond and Dimer-Bond-Related Surface Electron Bands on Si(100) (2x1)*, Phys. Rev. B **24**, 4684 (1981).
- [24] L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, P. Martensson, and G. V. Hansson, *Surface-State Band-Structure of the Si(100)2x1 Surface Studied with Polarization-Dependent Angle-Resolved Photoemission on Single-Domain Surfaces*, Phys. Rev. B **42**, 1305 (1990).
- [25] L. S. O. Johansson and B. Reihl, *Unoccupied Surface-State Bands on the Single-Domain Si(100)2x1 Surface*, Surf. Sci. **270**, 810 (1992).

- [26] M. Dürr and U. Höfer, *Dissociative adsorption of molecular hydrogen on silicon surfaces*, Surf. Sci. Rep. **61**, 465 (2006).
- [27] R. J. Hamers, *Formation and characterization of organic monolayers on semiconductor surfaces*, Annu. Rev. Anal. Chem. **1**, 707 (2008).
- [28] D. McQuarrie and P. Rock, *General Chemistry*, (1987).
- [29] R. Hamers, P. Avouris, and F. Boszo, *A scanning tunneling microscopy study of the reaction of Si(001)-2×1 with NH₃*, Journal of Vacuum Science Technology **A 6**, 508 (1988).
- [30] M. Dresser, P. Taylor, R. Wallace, W. Choyke, and J. Y. Jr., *The adsorption and decomposition of NH₃ on Si(100) - detection of the NH₂ species*, Surface Science **218**, 75 (1989).
- [31] F. Bozso and P. Avouris, *Photoemission studies of the reactions of ammonia and N atoms with Si(100)-(2 × 1) and Si(111)-(7 × 7) surfaces*, Phys. Rev. B **38**, 3937 (Aug 1988).
- [32] P. Chen, M. Colaiani, and J. Y. Jr., *Silicon backbond strain effects on NH₃ surface chemistry: Si(111)-(7 × 7) compared to Si(100)-(2 × 1)*, Surface Science **274**, L605 (1992).
- [33] H. Ibach, H. Wagner, and D. Bruchmann, *Dissociative Chemisorption of H₂O on Si(10 0) and Si(1 11) - a Vibrational Study*, Solid State Commun. **42**, 457 (1982).
- [34] F. Stucki, J. Anderson, G. Lapeyre, and H. Farrell, *Multiple vibrational excitations of H₂O and D₂O on Si(100)(2 × 1): A HREELS study*, Surface Science **143**, 84 (1984).
- [35] Y. J. Chabal and S. B. Christman, *Evidence of Dissociation of Water on the Si(100)2x1 Surface*, Phys. Rev. B **29**, 6974 (1984).
- [36] C. U. S. Larsson, A. L. Johnson, A. Flodström, and T. E. Madey, *Adsorption of H₂O on planar and stepped Si(100): Structural aspects*, Journal of Vacuum Science & Technology A **5**, (1987).
- [37] A. L. Johnson, M. M. Walczak, and T. E. Madey, *ESDIAD of first-row protic hydrides adsorbed on silicon(100): structure and reactivity*, Langmuir **4**, 277 (1988).
- [38] X.-L. Zhou, C. Flores, and J. White, *Adsorption and decomposition of water on Si(100): a TPD and SSIMS study*, Applied Surface Science **62**, 223 (1992).

- [39] Y. Chabal, *Hydride formation on the Si(100):H₂O surface*, Phys. Rev. B **29**, 3677 (Mar 1984).
- [40] Q. Gao, Z. Dohnalek, C. Cheng, W. Choyke, and J. Y. Jr., *Direct images of isotropic and anisotropic vibrations in the Cl-Si and H-O-Si chemisorption bonds on Si(100)*, Surface Science **312**, 261 (1994).
- [41] R. K. Schulze and J. F. Evans, *Room-temperature water adsorption on the Si(100) surface examined by UPS, XPS, and static SIMS*, Applied Surface Science **81**, 449 (1994).
- [42] M. C. Flowers, N. B. H. Jonathan, A. Morris, and S. Wright, *The Adsorption and Reactions of Water on Si(100)-2x1 and Si(111)-7x7 Surfaces*, Surf. Sci. **351**, 87 (1996).
- [43] K. T. Queeney, Y. J. Chabal, and K. Raghavachari, *Role of Interdimer Interactions in NH₃ Dissociation on Si(100)-(2 X 1)*, Phys. Rev. Lett. **86**, 1046 (2001).
- [44] J. S. Kachian, K. T. Wong, and S. F. Bent, *Periodic Trends in Organic Functionalization of Group IV Semiconductor Surfaces*, Accounts of Chemical Research **43**, 346 (2010), pMID: 20041705.
- [45] R. Hoffmann and R. B. Woodward, *Selection Rules for Concerted Cycloaddition Reactions*, Journal of the American Chemical Society **87**, 2046 (1965).
- [46] I. Fleming, *Pericyclic Reactions (1999)*, .
- [47] W. Carruthers, *Cycloaddition reactions in organic synthesis*, (1990).
- [48] A. G. Fallis, *Harvesting Diels and Alder's garden: Synthetic investigations of intramolecular [4+2] cycloadditions*, Accounts of chemical research **32**, 464 (1999).
- [49] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, and M. Nishijima, *The Adsorbed States of Ethylene on Si(100)C(4x2), Si(100)(2x1), and Vicinal Si(100)9a: Electron Energy Loss Spectroscopy and Low-Energy Electron Diffraction Studies*, J. Chem. Phys. **87**, 7332 (1987).
- [50] F. Matsui, H. W. Yeom, A. Imanishi, K. Isawa, I. Matsuda, and T. Ohta, *Adsorption of Acetylene and Ethylene on the Si(001)2x1 Surface Studied by Nexafs and Ups*, Surf. Sci. **401**, L413 (1998).
- [51] U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, N. Rösch, A. Fink, S. Gokhale, D. Menzel, P. Trischberger, and W. Widdra, *Density Functional Investigation of the Geometric and Electronic Structure of Ethylene Adsorbed on Si(001)*, J. Chem. Phys. **108**, 9868 (1998).

- [52] A. J. Mayne, A. R. Avery, J. Knall, T. S. Jones, G. A. D. Briggs, and W. H. Weinberg, *An Stm Study of the Chemisorption of C₂H₄ on Si(001)(2x1)*, Surf. Sci. **284**, 247 (1993).
- [53] M. Shimomura, M. Munakata, A. Iwasaki, M. Ikeda, T. Abukawa, K. Sato, T. Kawawa, H. Shimizu, N. Nagashima, and S. Kono, *Atomistic Morphology and Structure of Ethylene-Chemisorbed Si(001)2 X 1 Surface*, Surf. Sci. **504**, 19 (2002).
- [54] G. Mette, C. H. Schwalb, M. Dürr, and U. Höfer, *Site-selective reactivity of ethylene on clean and hydrogen precovered Si(001)*, Chem. Phys. Lett. **483**, 209 (2009).
- [55] R. Coustel, Y. Borensztein, O. Pluchery, and N. Witkowski, *Unusual Two-Stage Kinetics of Ethylene Adsorption on Si(100) Unraveled by Surface Optical Spectroscopy and Monte Carlo Simulation*, Phys. Rev. Lett. **111**, 096103 (Aug 2013).
- [56] X. Lu, *Diradical Mechanism for the [2 + 2] Cycloaddition of Ethylene on Si(100) Surface*, Journal of the American Chemical Society **125**, 6384 (2003).
- [57] J. H. Cho and L. Kleinman, *Adsorption Kinetics of Acetylene and Ethylene on Si(001)*, Phys. Rev. B **69**, 075303 (2004).
- [58] X. L. Fan, Y. F. Zhang, W. M. Lau, and Z. F. Liu, *Violation of the Symmetry Rule for the 2+2 Addition in the Chemisorption of C₂H₄ on Si(100)*, Phys. Rev. B **72**, 165305 (2005).
- [59] G. Cantele, F. Trani, D. Ninno, M. Cossi, and V. Barone, *A theoretical study of ethylene, cyclopentene and 1-amino-3-cyclopentene adsorption on the silicon 001 surface*, Journal of Physics: Condensed Matter **18**, 2349 (2006).
- [60] Q. J. Zhang, X. L. Fan, W. M. Lau, and Z.-F. Liu, *Sublayer Si atoms as reactive centers in the chemisorption on Si(100): Adsorption of C₂H₂ and C₂H₄*, Phys. Rev. B **79**, 195303 (May 2009).
- [61] M. Nagao, H. Umeyama, K. Mukai, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, K. Akagi, and S. Tsuneyuki, *Precursor Mediated Cycloaddition Reaction of Ethylene to the Si(100)C(4 X 2) Surface*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 9922 (2004).
- [62] P. Krüger and J. Pollmann, *Theory of Adsorption - Ordered Monolayers from Na to Cl on Si(001) and Ge(001)*, Appl. Phys. A **59**, 487 (1994).
- [63] P. Krüger and J. Pollmann, *Dimer Reconstruction of Diamond, Si, and Ge (001) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (Feb 1995).

- [64] P. Dreyfuss and M. Dreyfuss, *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, **4/4**, 528 (1967).
- [65] G. Mette, *Untersuchungen zur selektiven Reaktivität von Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran mit Si(001)-Oberflächen*, Dissertation (2012).
- [66] G. Mette, M. Reutzel, R. Bartholomäus, S. Laref, R. Tonner, M. Dürr, U. Koert, and U. Höfer, *Complex Surface Chemistry of an Otherwise Inert Solvent Molecule: Tetrahydrofuran on Si(001)*, ChemPhysChem n/a (2014).
- [67] T. Kato, S.-Y. Kang, X. Xu, and T. Yamabe, *Possible Dissociative Adsorption of CH₃OH and CH₃NH₂ on Si(100)-2 × 1 Surface*, The Journal of Physical Chemistry B **105**, 10340 (2001).
- [68] X. Cao and R. J. Hamers, *Silicon Surfaces as Electron Acceptors: Dative Bonding of Amines with Si(001) and Si(111) Surfaces*, Journal of the American Chemical Society **123**, 10988 (2001), pMID: 11686703.
- [69] X. Cao, S. K. Coulter, M. D. Ellison, H. Liu, J. Liu, and R. J. Hamers, *Bonding of Nitrogen-Containing Organic Molecules to the Silicon(001) Surface: The Role of Aromaticity*, The Journal of Physical Chemistry B **105**, 3759 (2001).
- [70] G. Dufour, F. Rochet, H. Roulet, and F. Sirotti, *Contrasted behavior of Si(001) and Si(111) surfaces with respect to {NH₃} adsorption and thermal nitridation: a N 1s and Si 2p core level study with synchrotron radiation*, Surface Science **304**, 33 (1994).
- [71] C. H. F. Peden, J. W. Rogers, N. D. Shinn, K. B. Kidd, and K. L. Tsang, *Thermally grown Si₃N₄ thin films on Si(100): Surface and interfacial composition*, Phys. Rev. B **47**, 15622 (Jun 1993).
- [72] X.-Y. Zhu, J. A. Mulder, and W. F. Bergerson, *Chemical Vapor Deposition of Organic Monolayers on Si(100) via Si-N Linkages*, Langmuir **15**, 8147 (1999).
- [73] T. Kugler, U. Thibaut, M. Abraham, G. Folkers, and W. Göpel, *Chemically modified semiconductor surfaces: 1,4-phenylenediamine on Si(100)*, Surface Science **260**, 64 (1992).
- [74] C. Mui, G. T. Wang, S. F. Bent, and C. B. Musgrave, *Reactions of methylamines at the Si(100)-2×1 surface*, The Journal of Chemical Physics **114**, (2001).
- [75] X. Cao and R. J. Hamers, *Interactions of alkylamines with the silicon (001) surface*, Journal of Vacuum Science & Technology B **20**, (2002).

- [76] C. Mui, J. H. Han, G. T. Wang, C. B. Musgrave, and S. F. Bent, *Proton Transfer Reactions on Semiconductor Surfaces*, Journal of the American Chemical Society **124**, 4027 (2002).
- [77] M. Z. Hossain, S.-i. Machida, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu, *Purely Site-Specific Chemisorption and Conformation of Trimethylamine on Si(100)c(4 × 2)*, Journal of the American Chemical Society **125**, 9252 (2003), PMID: 12889928.
- [78] M. Z. Hossain, S.-i. Machida, M. Nagao, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu, *Highly Selective Surface Lewis Acid-Base Reaction: Trimethylamine on Si(100)c(4 × 2)*, The Journal of Physical Chemistry B **108**, 4737 (2004).
- [79] J.-H. Cho and L. Kleinman, *Contrasting structural and bonding properties of trimethylamine and dimethylamine adsorbed on Si(001)*, Phys. Rev. B **68**, 245314 (Dec 2003).
- [80] A. J. Carman, L. Zhang, J. L. Liswood, and S. M. Casey, *Methylamine Adsorption on and Desorption from Si(100)*, The Journal of Physical Chemistry B **107**, 5491 (2003).
- [81] R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel, and B. J. Mallon, *Heats of hydrogenation. IX. Cyclic acetylenes and some miscellaneous olefins*, Journal of the American Chemical Society **95**, 790 (1973).
- [82] G. Wittig and E. R. Wilson, *Zur Existenz niedergliedriger Cycloalkine, V. Über die Frage des intermediären Auftretens von Cyclobutin*, Chemische Berichte **98**, 451 (1965).
- [83] M. Nishijima, J. Yoshinobu, H. Tsuda, and M. Onchi, *The adsorption and thermal decomposition of acetylene on Si(100) and vicinal Si(100)⁹*, Surface Science **192**, 383 (1987).
- [84] C. Huang, W. Widdra, X. S. Wang, and W. H. Weinberg, *Adsorption of acetylene on the Si(100)-(2 × 1) surface*, Journal of Vacuum Science & Technology A **11**, (1993).
- [85] C. Schober, *Theoretische Untersuchung der Adsorption von Ethin und Cyclooctin auf der Si(001)-Oberfläche*, Masterarbeit (2012).
- [86] W. Kim, H. Kim, G. Lee, Y. K. Hong, K. Lee, C. Hwang, D. H. Kim, and J. Y. Koo, *Initial Adsorption Configurations of Acetylene Molecules on the Si(001) Surface*, Phys. Rev. B **64**, 193313 (2001).
- [87] Y. Morikawa, *Adsorption geometries and vibrational modes of C₂H₂ on the Si(001) surface*, Phys. Rev. B **63**, 033405 (Jan 2001).

- [88] R. Terborg, M. Polcik, J. T. Hoeft, M. Kittel, D. I. Sayago, R. L. Toomes, and D. P. Woodruff, *Local adsorption geometry of acetylene on Si(100)(2 × 1) : Multiple sites and the role of substrate temperature*, Phys. Rev. B **66**, 085333 (Aug 2002).
- [89] W. Kim, H. Kim, G. Lee, Y.-K. Hong, S. Lee, and J.-Y. Koo, *Empty-state scanning tunneling microscopy image of C₂H₂ on Si(001) - new evidence for paired end-bridge di-s configuration*, Surface Science **538**, L477 (2003).
- [90] P. L. Silvestrelli, O. Pulci, M. Palummo, R. Del Sole, and F. Ancilotto, *First-principles study of acetylene adsorption on Si(100): The end-bridge structure*, Phys. Rev. B **68**, 235306 (Dec 2003).
- [91] A. Pietzsch, F. Hennies, A. Föhlisch, W. Wurth, M. Nagasono, N. Witkowski, and M. N. Piancastelli, *Adsorption Geometry of C₂H₂ on the Single-Domain Si(001)-(2 × 1) Surface: Fully Polarization Resolved Nexafs*, Surf. Sci. **562**, 65 (2004).
- [92] T. Mineva, R. Nathaniel, K. L. Kostov, and W. Widdra, *Two Bonding Configurations of Acetylene on Si(001)-(2 × 1): A Combined High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy and Density Functional Theory Study*, J. Chem. Phys. **125**, 194712 (2006).
- [93] N. Takeuchi, *First principles calculations of the adsorption of acetylene on the Si(001) surface at low and full coverage*, Surface Science **601**, 3361 (2007).
- [94] P. T. Czekala, H. Lin, W. A. Hofer, and A. Gulans, *Acetylene adsorption on silicon (100)-(4 × 2) revisited*, Surface Science **605**, 1341 (2011).
- [95] J.-H. Cho and L. Kleinman, *Adsorption of cyclopentene on the Si(001) surface: A first-principles study*, Phys. Rev. B **64**, 235420 (Nov 2001).
- [96] N. J. Agard, J. A. Prescher, and C. R. Bertozzi, *A Strain-Promoted [3 + 2] Azide-Alkyne Cycloaddition for Covalent Modification of Biomolecules in Living Systems*, Journal of the American Chemical Society **126**, 15046 (2004), pMID: 15547999.
- [97] J. Barker and D. Auerbach, *Gas-surface interactions and dynamics; Thermal energy atomic and molecular beam studies*, Surface Science Reports **4**, 1 (1984).
- [98] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Techniques* (Oxford University Press, Oxford, 1988).
- [99] H. Haberland, U. Buck, and M. Tolle, *Velocity Distribution of Supersonic Nozzle Beams*, Rev. Sci. Instrum. **56**, 1712 (1985).

- [100] Y. R. Shen, *Optical Second Harmonic Generation at Interfaces*, Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 327 (1989).
- [101] T. F. Heinz, in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, edited by H.-E. Ponath and G. I. Stegeman (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991), pp. 353–416.
- [102] G. A. Reider and T. F. Heinz, in *Photonic Probes of Surfaces*, edited by P. Halevi (Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1995), pp. 415–70.
- [103] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
- [104] K. Brixius, *Nichtlineare optische Spektroskopie an der Galliumphosphid-Silizium(001)-Grenzfläche mit Si(001)-Oberflächen*, Dissertation (2014).
- [105] U. Höfer, *Nonlinear optical investigations of the dynamics of hydrogen interaction with silicon surfaces*, Appl. Phys. A **63**, 533 (1996).
- [106] G. Schmitt, *Untersuchungen der nichtlinearen optischen Eigenschaften von Siliziumoberflächen im nahen Infrarot: Frequenzabhängigkeit und mikroskopische Mechanismen*, Dissertation, Technische Universität München, 1996.
- [107] P. Bratu, K. L. Kompa, and U. Höfer, *Optical second-harmonic investigations of H_2 and D_2 adsorption on Si(100)2×1: the surface temperature dependence of the sticking coefficient*, Chem. Phys. Lett. **251**, 1 (1996).
- [108] M. Dürr, *Untersuchung der Reaktionsdynamik von molekularem Wasserstoff mit Siliziumoberflächen mittels Molekularstrahl und optischer Frequenzverdoppelung*, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1997.
- [109] M. Lipponer, *Untersuchung der Adsorptionsdynamik von Ethen auf Silizium (001)*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2010.
- [110] L. Brandsma and H. Verkruijsse, *An Improved Synthesis of Cyclooctyne*, Synthesis **1978**, 290 (1978).
- [111] D. A. King and M. G. Wells, *Molecular Beam Investigation of Adsorption Kinetics on Bulk Metal Targets: Nitrogen on Tungsten*, Surf. Sci. **29**, 454 (1972).
- [112] J. Diels and W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena: Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale* (Academic, 1996) (1996).
- [113] C. Voelkmann, *Five-wave mixing investigation of electron dynamics at silicon surfaces*, Dissertation, Technische Universität München, 2001.

- [114] C. Assmann, *SHG-Vergleichsmessungen an Quarz und auf der Si(001)-Oberfläche mittels Photon Counting und Lock-In-Verfahren auf der Si(001)-Oberfläche*, Bachelorarbeit (2012).
- [115] K. Oura, V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov, and M. Katayama, *Surface Science: An Introduction*, (2003).
- [116] P. Kisliuk, *The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **3**, 95 (1957).
- [117] G. T. Wang, C. Mui, C. B. Musgrave, and S. F. Bent, *Example of a Thermodynamically Controlled Reaction on a Semiconductor Surface: Acetone on Ge(100)- 2×1* , The Journal of Physical Chemistry B **105**, 12559 (2001).
- [118] J. Barker, D. Dion, and R. Merrill, *Classical surface scattering computations; Rainbows and energy exchange*, Surface Science **95**, 15 (1980).
- [119] A. Gross, *Reactions at Surfaces Studied by Ab Initio Dynamics Calculations*, Surf. Sci. Rep. **32**, 291 (1998).
- [120] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully, and A. W. Kleyn, *Chemical Dynamics at the Gas-Surface Interface*, J. Phys. Chem. **100**, 13021 (1996).
- [121] R. Logan, M. Green, and D. Marcel, *Solid state surface science*, Vol. 3, New York 1 (1973).
- [122] F. Goodman and H. Wachman, *Dynamics of Gas-Surface Scattering. 1976*, .
- [123] S. Yamamoto and R. E. Stickney, *Molecular Beam Study of the Scattering of Rare Gases from the (110) Face of a Tungsten Crystal*, The Journal of Chemical Physics **53**, (1970).
- [124] J. A. Barker and D. J. Auerbach, *Gas-Surface Interactions and Dynamics; Thermal Energy Atomic and Molecular Beam Studies*, Surf. Sci. Rep. **4**, 1 (1985).
- [125] B. D. Kay, T. D. Raymond, and M. E. Coltrin, *Observation of Direct Multiquantum Vibrational Excitation in Gas-Surface Scattering: NH₃ on Au(111)*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2792 (Dec 1987).
- [126] C. Rettner, F. Fabre, J. Kimman, and D. Auerbach, *Observation of direct vibrational excitation in gas-surface collisions: NO on Ag (111)*, Physical review letters **55**, 1904 (1985).
- [127] C. Rettner, J. Kimman, F. Fabre, D. Auerbach, and H. Morawitz, *Direct vibrational excitation in gas-surface collisions of NO with Ag (111)*, Surface Science **192**, 107 (1987).

- [128] G. R. Darling and S. Holloway, *Angular and Vibrational Effects in the Sticking and Scattering of H₂*, J. Chem. Phys. **97**, 5182 (1992).
- [129] S. J. Lombardo and A. T. Bell, *A Review of Theoretical Models of Adsorption, Diffusion, Desorption, and Reaction of Gases on Metal Surfaces*, Surf. Sci. Rep. **13**, 1 (1991).
- [130] D. J. Doren and J. C. Tully, *Precursor-mediated adsorption and desorption: a theoretical analysis*, Langmuir **4**, 256 (1988).
- [131] M. B. Yilmaz, A. Rajagopal, and F. M. Zimmermann, *Quenching of Optical Second Harmonic Generation at the Si(001) Surface by Hydrogen Adsorption*, Phys. Rev. B **69**, 125413 (2004).
- [132] A. Naitabdi, F. Bournel, J.-J. Gallet, A. Markovits, F. Rochet, Y. Borensztein, M. G. Silly, and F. Sirotti, *Triethylamine on Si (001)-(2×1) at 300 K: molecular adsorption and site configurations leading to dissociation*, The Journal of Physical Chemistry C **116**, 16473 (2012).
- [133] C. L. Hedberg and K. D. Childs, *Handbook of Auger electron spectroscopy: a book of reference data for identification and interpretation in auger electron spectroscopy*, (1995).
- [134] P. Bratu and U. Höfer, *Phonon-Assisted Sticking of Molecular Hydrogen on Si(111)-(7×7)*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1625 (1995).
- [135] P. Bratu, W. Brenig, A. Groß, M. Hartmann, U. Höfer, P. Kratzer, and R. Russ, *Reaction dynamics of molecular hydrogen on silicon surfaces*, Phys. Rev. B **54**, 5978 (1996).
- [136] P. Kratzer, E. Pehlke, M. Scheffler, M. B. Raschke, and U. Höfer, *Highly Site-Specific H₂ Adsorption on Vicinal Si(001) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5596 (1998).
- [137] M. Dürr, M. B. Raschke, and U. Höfer, *Effect of beam energy and surface temperature on the dissociative adsorption of H₂ on Si(001)*, J. Chem. Phys. **111**, 10411 (1999).
- [138] M. Dürr, *Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium: Eine Untersuchung mittels optischer Frequenzverdoppelung, Molekularstrahltechnik und Rastertunnelmikroskopie*, Dissertation, Technische Universität München, February 2000.
- [139] M. Dürr, M. B. Raschke, E. Pehlke, and U. Höfer, *Structure Sensitive Reaction Channels of Molecular Hydrogen on Silicon Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **86**, 123 (2001).

- [140] M. Dürr and U. Höfer, *Stereochemistry on Si(001): Angular Dependence of H₂ Dissociation*, Phys. Rev. Lett. **88**, 076107 (2002).
- [141] M. Dürr and U. Höfer, *Molecular beam investigation of hydrogen dissociation on Si(001) and Si(111) surfaces*, J. Chem. Phys. **121**, 8058 (2004).
- [142] P. A. Taylor, R. M. Wallace, C. C. Cheng, W. H. Weinberg, M. J. Dresser, W. J. Choyke, and J. T. Y. Jr., *Adsorption and decomposition of acetylene on silicon(100)-(2×1)*, Journal of the American Chemical Society **114**, 6754 (1991), proceedings of the 11th International Conference on Vibrations at Surfaces.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bandstruktur von Si(001)	6
2.2	Rekonstruktion von Si(001)	7
2.3	Reaktion von Ammoniak und Bortriflourid	8
2.4	Dissoziative Adsorption von Wasser und Ammoniak auf Si(001) . . .	8
2.5	Bindungsenergien dativ gebundener Organik auf Ge(001)	9
2.6	Symmetrieverbot nach Woodward-Hoffmann	10
2.7	Aufhebung des Symmetrieverbots	11
2.8	Perspektivische Darstellung der drei untersuchten Adsorbate	12
2.9	Adsorptionspfad von THF/Si(001)	13
2.10	XPS-Spektren von TMA/Si(001)	15
2.11	STM-Aufnahme von TMA/Si(001)	15
2.12	STM-Aufnahme von Cyclooctin/Si(001)	17
2.13	Adsorptionskonfigurationen von Cyclooctin/ Si(001)	18
2.14	Zonen der Überschallexpansion	19
2.15	Anregungsschemata für SHG	23
2.16	H/Si(001): Bedeckungsabhängigkeit des SHG-Signals	24
3.1	Vakuumpplan der Gesamtanlage	29
3.2	Ausstattung der vier Vakuumkammern	29
3.3	Aufbau der Düsenkonstruktion	31
3.4	Schematische Darstellung zur Flugzeitmessung	33
3.5	Beispiele für Flugzeitspektren	34
3.6	Massenfragmentierung der drei Untersuchten Moleküle	35
3.7	Prinzip der King-and-Wells-Methode	37
3.8	Ablauf einer King-and-Wells-Messung	39
3.9	Beispiel zur Auswertung einer einer idealisierten King-and-Wells-Messung	40
3.10	Optischer Aufbau	41
3.11	LEED-Aufnahme der Si(001)-Oberfläche	43
4.1	THF/Si(001): Beispiel für King-and-Wells-Messungen	47
4.2	THF/Si(001): Auswertung von King-and-Wells-Messung	48
4.3	THF/Si(001): $s_0(T_s)$	49
4.4	THF/Si(001): $s_0(E_{\text{kin}})$	50
4.5	THF/Si(001): Adsorptionspfad mit Zwischenzustand	53

4.6	THF/Si(001): Energiedissipation	55
4.7	THF/Si(001): $s(\theta^*)$	57
5.1	TMA/Si(001): Beispiele für King-and-Wells-Messung	60
5.2	TMA/Si(001): Auswertung von King-and-Wells-Messungen	61
5.3	TMA/Si(001): $s_0(T_s)$	62
5.4	TMA/Si(001): $s_0(E_{\text{kin}})$	63
5.5	TMA/Si(001): $\chi_s^{(2)}(t)$, $s(t)$ und $\theta(t)$ für niedrige Temperaturen	65
5.6	TMA/Si(001): $\chi_s^{(2)}(t)$, $s(t)$ und $\theta(t)$ für hohe Temperaturen	66
5.7	TMA/Si(001): Kinetik der dativen Bindung	68
5.8	TMA/Si(001): Energiedissipation	72
6.1	Cyclooctin/Si(001): $\chi_s^{(2)}(t, T_s)$	78
6.2	Cyclooctin/Si(001): Zusammenstellung von SHG- und AES-Messungen	79
6.3	Cyclooctin/Si(001): Auger-Gesamtspektrum	80
6.4	Cyclooctin/Si(001): Auger-Auswertung für Kohlenstoff	81
6.5	Cyclooctin/Si(001): Adsorptionspfad ohne Zwischenzustand	83
6.6	Cyclooctin/Si(001): Prinzip der Chemo Selektivität	84

Liste der Publikationen

Veröffentlichungen

M. Lipponer, N. Armbrust, M. Dürr, and U. Höfer

Adsorption dynamics of ethylene on Si(001)

Journal of Chemical Physics **136**, 144703 (2012)

M. Lipponer, M. Dürr, and U. Höfer

Adsorption dynamics of tetrahydrofuran on Si(001)

studied by means of molecular beam techniques

(Chemical Physics Letters, in preparation)

Beiträge Konferenzen und Seminaren

M. Lipponer, N. Armbrust, M. Dürr, and U. Höfer

Poster: *Adsorption dynamics of ethylene on Si(001)*

Materialforschungstag Mittelhessen

(Marburg, 2010)

M. Lipponer, N. Armbrust, M. Dürr, and U. Höfer

Talk: *Adsorption dynamics of ethylene on Si(001)*

DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter Physics

(Dresden, 2011)

M. Lipponer, M. Dürr, and U. Höfer

Talk: *Adsorption dynamics of ethylene on Si(001)*

DFG-Graduate College 1782 Launch seminar: "Functionalization of semiconductors"

(Rauischolzhausen, 2012)

M. Lipponer, M. Dürr, and U. Höfer

Poster: *Adsorption dynamics of tetrahydrofuran on Si(001)*

DFG-Graduate College 1782 seminar: "Functionalization of semiconductors"

(Hofheim, 2013)

M. Lipponer, M. Dürr, and U. Höfer

Poster: *Adsorption dynamics of tetrahydrofuran on Si(001)*

DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter Physics

(Dresden, 2014)

M. Lipponer, M. Dürr, and U. Höfer

Poster: *Adsorption dynamics of organic molecules on Si(001)*

Materialforschungstag Mittelhessen

(Gießen, 2014)

Wissenschaftlicher Werdegang

- 09/1994 – 07/2000 Walter-Erbe-Realschule, Tübingen, *Mittlere Reife*
- 09/2000 – 07/2002 Gewerbliche Schule, Tübingen, *Ausbildung zum Physikalisch-Technischen Assistenten*
- 07/2002 Gewerbliche Schule, Tübingen, *Fachhochschulreife*
- 08/2003 John Marshall High-School, *High-School diploma*
- 10/2003 – 02/2007 Fachhochschule Ravensburg-Weingarten, *Studium der physikalischen Technik, Dipl. Ing. (FH)*
- 08/2007 Diplomarbeit bei Carl Zeiss SMT, Oberkochen:
Untersuchung von Kontaminationen von Anlagen zur Ionenstrahlfeinbearbeitung durch magnetische und elektronische Maschinenelemente
- 10/2007 – 02/2009 Philipps Universität Marburg, *Masterstudiengang der Physik*
- 06/2010 Philipps Universität Marburg, *Master of Science*
Masterarbeit in der Arbeitsgruppe Oberflächendynamik,
Prof. Dr. U. Höfer:
Untersuchung der Adsorptionsdynamik von Ethen auf Silizium (001)
- 08/2010 – 02/2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand in der Arbeitsgruppe Oberflächendynamik
Doktorvater: Prof. Dr. U. Höfer
- 10/2012 – 02/2015 Kollegiat im Graduiertenkolleg
"Funktionalisierung von Halbleitern" (GRK 1782)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken die mich in meiner Zeit in der Arbeitsgruppe unterstützt haben.

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Höfer für das entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung in den letzten Jahren danken.

Dr. habil. Wolfgang Stolz möchte ich für das Interesse an meiner Arbeit und die Bereitschaft zur Erstellung des Zweitgutachtens danken. Prof. Dr. Florian Gebhard und Prof. Dr. Michael Dürr möchte ich für ihre Mitarbeit in der Prüfungskommission danken.

Prof. Dr. Michael Dürr gilt ein besonderer Dank, da seine Begleitung während meiner Zeit als Doktorand und Masterand entscheidend für den Erfolg meiner Arbeit war.

Prof. Dr. Ulrich Koert und seiner Arbeitsgruppe sei an dieser Stelle für die Bereitstellung und Herstellung der Adsorbate Tetrahydrofuran und Cyclooctin gedankt.

Viele mechanische Komponenten, sind auf unkompliziertem Weg über Manfred Preis und/oder in der feinmechanischen Werkstatt um Herrn Günther entstanden. Große und kleine elektrische Probleme wurden stets mit größter Kompetenz durch die Elektrowerkstatt um Dr. Matthias Born und Carsten Schindler gelöst. Ohne diese beiden Werkstätten wären viele "Herausforderungen" mechanischer oder elektrischer Natur zu einem großen Problem geworden. Deswegen: Danke !

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik ist nicht genug zu danken da durch sie meine Erinnerung an die Zeit in der Arbeitsgruppe immer überwältigend positiv sein wird. Die Kollegen und Freunde Nico Armbrust, Manuel Marks, Gerson Mette, Kristina Brixius, Marcel Reutzel, Johannes Reimann, Alexander Lerch, Andreas Namgalies, und Jonas Zimmermann sorgten neben der guten Arbeitsatmosphäre und des wissenschaftlichen Austauschs, auch für sonstige Unterhaltungen von höchster Qualität. Jens Güdde möchte ich besonders für die vielfältige Hilfe danken - Vom handauflegen beim Laser über die Steuererklärung bis zur Kaufberatung des Autos.

Die Unterstützung und Rückhalt meiner Familie war immer die Basis um ein Projekt wie diese Arbeit zu bewältigen. Danke an meine Brüder Cornelius und Jakob, meine Schwester Katharina und meine Eltern Elisabeth und Walter. Der größte Dank gilt meiner Frau Susanne, die immer fest an meiner Seite stand - durch alle Höhen und Tiefen.

